

# 可适应高温含盐环境的高吸水树脂制备及性能测定

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, 山东 东营 257061)

**摘要:**以三烯丙基氯化铵(TAAC)为交联剂, 丙烯酰胺(AM)和部分中和的丙烯酸(AA)为聚合单体, 偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐(AIBI)为引发剂, 室温下通过水溶液聚合制备了一种适用于高温含盐环境中的吸水树脂。对聚合条件进行优化, 并考察了吸水树脂在不同温度、不同种类、不同质量分数的盐溶液的吸水性能。结果表明, 最佳聚合条件为: TAAC、AIBI 和 AM 占 AA 的摩尔分数依次是 0.09%、0.03%、40%。最优条件下制备的吸水树脂在 150℃ 蒸馏水和 1% NaCl 溶液中的吸水倍率分别为 364 g/g 和 72 g/g, 且在高温和不同的盐溶液中表现出优异的吸水性能。

**关键词:**三烯丙基氯化铵; 吸水树脂; 耐高温; 耐盐性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0144-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.033

## Preparation of super absorbent polymer applying to high temperature salt containing environment and determination of its performance

WANG Xiang-peng\*, ZHENG Yun-xiang, ZHANG Chun-xiao, JIANG Xiang-ning

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

**Abstract:** A kind of super absorbent polymer (SAP) that can apply to a high temperature and salt containing environment is prepared by solution polymerization under room temperature, with acrylamide (AM) and partially neutralized acrylic acid (AA) as monomers, 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (AIBI) as initiator, and triallyl ammonium chloride (TAAC) as crosslinker. The polymerization conditions are optimized. The water absorbencies of the prepared SAP in salt solutions with different salt types, different concentrations of salt and at various temperatures are studied. The optimal polymerization conditions are obtained as follows: the molar ratios of TAAC to AA, AIBI to AA, AM to AA are 0.09%, 0.03% and 40%, respectively. The water absorbency of SAP prepared under the optimal conditions can reach 364 g/g in 150℃ distilled water and 72g/g in 1wt% NaCl solution. The prepared SAP exhibits excellent water absorbency in different salt solutions and at high temperature.

**Key words:** triallyl ammonium chloride; super absorbent polymer; high temperature resistance; salt resistance

目前,吸水材料尤其是吸水树脂在农林、卫生等领域应用广泛,且吸水材料在工业及日常生活中也发挥着极其重要的作用。据文献报道,吸水树脂吸水倍率可达几百倍甚至上千倍<sup>[1]</sup>,但目前有关吸水树脂的研究大多是在常温下提高其在蒸馏水或者盐水中的吸水性能,关于高温下(>90℃)吸水树脂的吸水性能尤其是在高温含盐环境中的研究较少。这主要是通用吸水树脂大多采用含酰胺键(如 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺)、酯键(如聚乙二醇双丙烯酸酯)的交联剂,温度较高时交联化学键水解断键,吸水树脂结构被破坏,限制了吸水树脂在高温领域的应用。笔者在之前的研究基础上<sup>[2]</sup>,采用不含易水解化学键的三烯丙基氯化铵为交联剂,通过水溶液聚合法制备了一种适用于高温含盐环境中的 P(AA-

AM)吸水树脂。利用单因素实验法考察了单体配比、引发剂加量及交联剂加量对吸水树脂在 150℃ 蒸馏水和 1% 盐水中的吸水性能,并对最佳条件下制备的吸水树脂在不同类型、不同浓度的盐溶液中的吸水性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

丙烯酸、丙烯酰胺、氢氧化钠、氯化钠、碳酸钠、磷酸钠,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐,化学纯,济南晶海化工有限公司生产;三烯丙基氯化铵,分析纯,山东聚发生物科技有限公司生产。

Nicolet 6700 型红外光谱仪,美国 Thermo Fisher

收稿日期:2017-09-07

基金项目:中国石油大学胜利学院科技计划校级一般项目(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,助教,主要从事功能高分子材料的研究,通讯联系人,hywpx@slcupc.edu.cn。

生产。

## 1.2 吸水树脂制备

冰水浴下向盛有 106.6 g 蒸馏水的烧杯中加入 36.0 g (0.5 mol) AA 和 16.0 g (0.4 mol) 氢氧化钠, 反应完毕后冷却至室温, 再加入 10.7 g (0.3 mol) AM, 搅拌至完全溶解。然后将混合好的溶液转移至带有搅拌的 250 mL 四口烧瓶中, 通氮气 15 min 后加入 0.104 1 g (0.006 mol) TAAC 和 0.064 6 g (0.000 2 mol) AIBI, 15 min 后停止通氮气, 室温反应 4 h 后将聚合后的凝胶取出, 剪碎, 110℃ 下烘干 6 h。然后粉碎过 40~70 目标准筛, 备用。

## 1.3 耐盐性能测定及红外结构表征

称取一定量的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℃), 8 h 后取出冷却至室温, 用 50 目尼龙网过滤, 静置 30 min, 称量凝胶质量。计算吸水倍率  $Q$  ( $Q_w$  代表在蒸馏水中的吸水倍率,  $Q_s$  代表在盐溶液中的吸水倍率):

$$Q = (M_2 - M_1) / M_1$$

式中:  $M_1$ 、 $M_2$  分别代表吸水树脂吸水前、高温吸水后凝胶的质量。

将充分干燥后的吸水树脂样品研磨成粉末并用 KBr 压片, 然后将其置于 Nicolet 6700 型红外光谱仪下测试, 观察体膨颗粒样品在 500~4 000  $\text{cm}^{-1}$  内的出峰情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合条件优化

#### 2.1.1 引发剂摩尔比对吸水树脂吸水性能的影响

用 AIBI 作引发剂, 使聚合反应在室温下即可完成, 为后续工业化生产降低部分能耗。在 150℃ 下引发剂摩尔比对吸水树脂在蒸馏水和 1% NaCl 盐水中吸水性能的影响如图 1 所示, 实验过程中保持其他反应条件不变 (AM 的摩尔分数为 40%; TAAC 的摩尔分数为 0.09%)。随引发剂摩尔比的增大, 吸水树脂在 150℃ 蒸馏水和 1% NaCl 盐水中的吸水倍率均是先增大后减小。吸水树脂聚合反应机理属于自由基聚合, 因此, AIBI 的摩尔分数的大小不仅影响反应速度, 还影响聚合物的分子质量。当 AIBI 摩尔分数较小时, 引发剂分解产生的活性自由基较少, 聚合反应速度慢, 有效交联反应较少, 聚合物高温下部分表现出水溶性, 吸水倍率降低。反之, 当 AIBI 摩尔分数过大时, 活性自由基位点增

多, 聚合反应速度较快, 聚合物相对分子质量降低, 吸水树脂在高温环境下吸水倍率降低<sup>[3]</sup>。因此, 选择合适的引发剂摩尔比对于吸水树脂吸水性能比较重要。

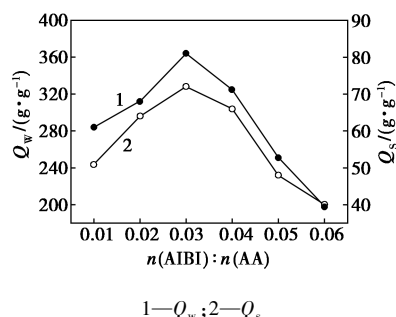


图1 引发剂摩尔比对吸水树脂高温吸水性能的影响

#### 2.1.2 交联剂摩尔比对吸水树脂的吸水性能的影响

交联剂不仅是影响吸水树脂吸水倍率的重要因素, 而且是影响吸水树脂耐温性能的决定性因素。TAAC 中不含高温易水解的化学键, 因此形成的聚合物在高温环境中交联化学键不会断裂, 大幅度提高了现有吸水树脂的耐温极限。在其他反应条件不变 (AM 的摩尔分数为 40%; AIBI 的摩尔分数为 0.03%) 的情况下, 考察交联剂摩尔比对吸水树脂 150℃ 在蒸馏水和 1% NaCl 盐水中吸水性能的影响, 如图 2 所示。当  $n(\text{TAAC})/n(\text{AA})$  为 0.09% 时, 吸水倍率最大。当 TAAC 摩尔分数继续增大时, 聚合物内部交联点增多, 交联密度增大, 吸水倍率降低, 但此时吸水树脂吸水后的凝胶强度较高; 当聚合体系中不加 TAAC 或 TAAC 摩尔分数很低时, 交联位点太少, 此时聚合物高温下大部分表现出水溶性, 且没溶解的聚合物吸水后凝胶强度很差, 不能满足实际应用。因此, 实际应用时合成吸水树脂不应单方面追求吸水倍率, 还应结合吸水后凝胶强度等性

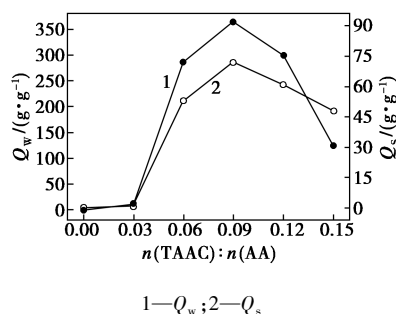


图2 交联剂浓度对吸水树脂高温吸水性能的影响

能进行综合考虑。

### 2.1.3 单体摩尔比对吸水树脂的吸水性能的影响

在其他条件相同的情况下 (TAAC 的摩尔分数为 0.09%; AIBI 的摩尔分数为 0.03%), 单体摩尔比对吸水树脂 150℃ 蒸馏水和 1% NaCl 盐水中吸水性能的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 当 AM 占 AA 的摩尔分数为 40% 时, 吸水树脂在蒸馏水和 1% 盐水中的吸水倍率最大, 分别为 364 g/g 和 72 g/g, 继续增大或减小 AM 所占单体摩尔比均不利于吸水倍率的增加。AM 的加入可以提高吸水树脂的耐盐能力, 聚合物中侧基部分为  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONH}_2$  电离程度较小, 受外部溶液离子 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  等) 影响较小。加入适量的 AM,  $-\text{CONH}_2$  可以与水分子形成氢键, 一定程度上会使吸水倍率增加; 过量 AM 的加入会减少共聚物中 AA 的比例, 其钠盐浓度下降会引起渗透压下降, 吸水倍率降低<sup>[4]</sup>。

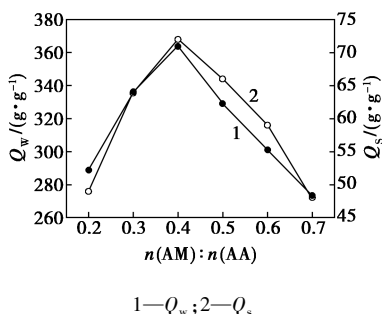
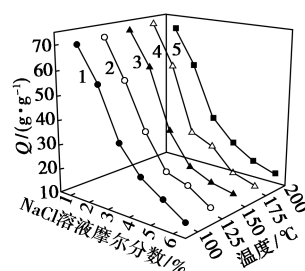


图 3 单体比对吸水树脂高温吸水性能的影响

综上所述, 吸水树脂的最佳制备条件为: TAAC、AIBI 和 AM 占 AA 的摩尔分数依次为 0.09%、0.03%、40%。下面有关吸水树脂耐盐性能的测试均是在上述条件下制备。

### 2.2 吸水树脂在不同温度、不同摩尔分数的 NaCl 溶液中的吸水性能

不同温度下 (100~200℃) 吸水树脂在不同质量浓度的 NaCl 溶液中的吸水性能如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 一方面, 相同温度环境中, 吸水树脂吸水倍率均随 NaCl 摩尔分数的增大而降低。随着 NaCl 摩尔分数的增加, 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, 吸水倍率降低<sup>[5]</sup>。另一方面, 由于采用 TAAC 作交联剂, 相同盐摩尔分数条件下, 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吸水稳定性, 为吸水树脂在高温含盐等极端环境下应用奠定了基础。

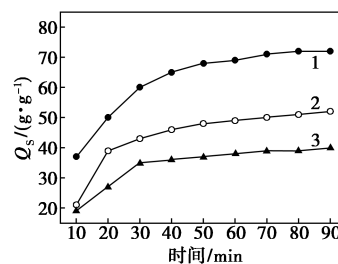


1—100℃; 2—125℃; 3—150℃; 4—175℃; 5—200℃

图 4 不同温度下吸水树脂在不同摩尔分数的 NaCl 溶液中的吸水性能

### 2.3 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 (离子强度相同) 中的吸水性能如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 吸水树脂在 3 种不同盐溶液中 30 min 内可快速膨胀至较高倍率, 60 min 后吸水倍率增加缓慢; 吸水达到平衡后, 吸水倍率在 NaCl 溶液中最大,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液中最小。这是由于当 3 种盐溶液离子强度相同时,  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  中  $\text{Na}^+$  摩尔浓度之比为 6:4:3, 吸水树脂内部与外部盐溶液的渗透压主要是由  $\text{Na}^+$  浓度决定的, 因此吸水树脂在 NaCl 溶液中的渗透压最小,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液次之,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液最小。此外, 虽然  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  所带电荷多于  $\text{Cl}^-$ , 但高温环境下  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  会加速水解, 变成  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 水解后的阴离子对吸水树脂网络结构斥力较水解前变小<sup>[6]</sup>, 因此综合上述 2 种作用, 吸水树脂在 3 种盐溶液中会表现出如图 5 所示的性能变化, 即离子强度相同的  $\text{Na}^+$  盐溶液中, 负离子所带电荷越高, 吸水树脂吸水倍率越低。



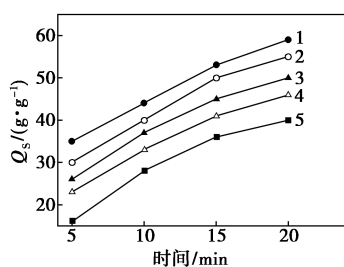
1—NaCl; 2—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3—Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

图 5 吸水树脂在不同盐溶液中的吸水性能

### 2.4 不同温度下吸水树脂在 1% NaCl 溶液中的吸水速率

不同温度下吸水树脂在 1% NaCl 溶液中的吸水速率如图 6 所示。由图 6 可以看出, 吸水树脂外部盐溶液温度越高, 吸水速率越快。这是由于: 一方面, 温度升高, 高分子链单元及外部溶液离子、水分

子运动加快,缩短了吸水树脂达到溶胀平衡所需的时间;另一方面,温度升高,聚合物体积膨胀,分子内自由空间变大,相同时间内吸水倍率升高,两种作用协同加快了吸水树脂吸水速度<sup>[6]</sup>。因此,不同的温度环境中吸水树脂达到吸水平衡所需时间不同,较高的温度有利于吸水树脂快速达到溶胀平衡。



1—100°C; 2—125°C; 3—150°C; 4—175°C; 5—200°C

图6 不同温度下吸水树脂在1% NaCl溶液中的吸水速率

## 2.5 吸水树脂红外表征

所制备吸水树脂的红外光谱图如图7所示。由图7可以看出,1540 cm<sup>-1</sup>和1425 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是—COO—中的C=O振动吸收峰;1673 cm<sup>-1</sup>处吸收峰是—CONH<sub>2</sub>中C=O振动吸收峰,3450 cm<sup>-1</sup>处则是N—H振动吸收峰;2926 cm<sup>-1</sup>处吸收峰是吸水树脂主链上—CH<sub>2</sub>中C—H振动吸收峰<sup>[7]</sup>。红外谱图中没有发现碳碳不饱和双键吸收峰,说明2种单体成功聚合。

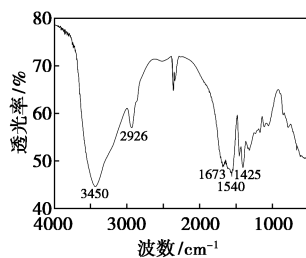


图7 吸水树脂红外光谱

## 3 结论

(1)以AA和AM为单体,AIBI为引发剂,TAAC

为交联剂,室温下通过水溶液聚合法成功制备了适用于高温含盐环境中的吸水树脂。

(2)对聚合条件进行优化并得到了最佳的聚合条件:TAAC、AIBI和AM占AA的摩尔分数依次为0.09%、0.03%、40%。在最佳条件下制备的吸水树脂150°C下在蒸馏水和1%NaCl盐水中的吸水倍率分别为374 g/g和72 g/g。

(3)吸水树脂高温下吸水倍率随外部盐溶液浓度增大而降低,在不同的温度环境中(100~200°C),吸水树脂在相同盐浓度的溶液中吸水倍率稳定,耐高温性能良好。

(4)吸水树脂在离子强度相同的Na<sup>+</sup>盐溶液中,负离子所带电荷越高,吸水树脂吸水倍率越低。温度越高,吸水树脂达到吸水平衡时间越短。

## 参考文献

- [1] Chen Yu, Zhang Yong, Wang Fengju, *et al.* Preparation of porous carboxymethyl chitosan grafted poly (acrylic acid) superabsorbent by solvent precipitation and its application as a hemostatic wound dressing [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 63: 18-29.
- [2] Zhang Xiaoyun, Wang Xiangpeng, Li Liang, *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.
- [3] Li An, Zhang Junping, Wang Aiqin. Utilization of starch and clay for the preparation, of superabsorbent composite [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(2): 327-332.
- [4] 陈密峰, 张秀娟, 杨健茂. 低温反相悬浮合成AA/AM共聚型吸水树脂[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(4): 85-88.
- [5] Wang Wenbo, Wang Aiqin. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(4): 891-897.
- [6] 宋文森, 张汇营, 韩心强. PAAM高吸水树脂吸水速率研究[J]. *中南林业科技大学学报*, 2010, 30(7): 127-132.
- [7] Zhang Junping, Li An, Wang Aiqin. Synthesis and characterization of multifunctional poly (acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate superabsorbent composite [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2006, 66(7): 747-756. ■