

水溶液聚合高岭土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究

万 涛 朱忠伟 蒯全寿 杨 凯 许晓东
(成都理工大学材料与生物工程学院, 四川 成都 610059)

摘要:以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸铵/亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂, 采用水溶液聚合法合成出高岭土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性复合树脂。研究了高岭土的添加量对复合树脂的吸水性、吸水速度及保水性等的影响, 并用 TGA 和 DSC 分析研究了高岭土复合高吸水树脂的保水性和脱水动力学。

关键词:高吸水树脂; N,N-亚甲基双丙烯酰胺; 高岭土

中图分类号: TQ326.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)04-0035-04

Study on kaolinite composite polysodium acrylate-acrylamide high water-absorbing copolymer resin synthesized by water solution polymerization

WAN Tao, ZHU Zhong-wei, XI Quan-shou, YANG Kai, XU Xiao-dong

(College of Material and Bioengineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract: A new type of high water-absorbing copolymer resin based on sodium acrylate, acrylamide and N,N-methylene-bis-acrylamide was prepared by water solution copolymerization and with potassium persulfate/sodium acid sulfite as a redox initiator. The effect of the amount of kaolinite on water-absorption capacity, water absorption rate and water retention of copolymer was studied. The water retention and kinetic process of dewatering of the bentonite composite resin was studied by TGA and DSC.

Key words: high water-absorbing resin; N,N-methylene-bis-acrylamide; kaolinite

高吸水性树脂是一种含有强亲水性基团并且有一定交联度的功能性高分子聚电解质材料^[1-4], 被广泛地应用于卫生用品、农业园艺、沙漠防治与绿化、建筑等多个领域^[5-15]。

高岭土经深加工处理后的粉体具有较大的比表面积, 可以较好地与有机单体复合。加入深加工的超细活性高岭土后, 由于其表面存在着许多羟基和活性点(永久电荷、可变电荷、可交换性阳离子), 可与有机树脂反应形成网状结构, 有益于吸水倍率及吸水后凝胶强度的提高。高岭土能与许多有机极性分子等相互作用, 生成高岭石-极性有机分子嵌合复合体, 高岭土的应用领域由此被拓宽。

笔者采用水溶液聚合法合成出高岭土复合聚丙烯酸钠-丙烯酰胺高吸水性复合树脂。研究了高岭

土的添加量对复合树脂的吸水性, 吸水速度及保水性等的影响, 并用热重分析(TGA)和差热扫描量热计(DSC)分析研究了高岭土复合高吸水树脂的保水性和脱水动力学。

1 实验部分

1.1 原料及规格

丙烯酸, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 丙烯酸羟乙酯, 分析纯, Aldrich Chemical Company; 丙烯酰胺, 化学纯, 天津博迪化工有限公司; N,N-亚甲基双丙烯酰胺, 化学纯, 成都科龙化工试剂厂; 过硫酸铵, 分析纯, 重庆北碚化工试剂厂; 亚硫酸氢钠, 分析纯, 上海化学试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 成都金山化工试剂厂; Span80, 化学纯, 上海大众制药厂; Tween80,

收稿日期: 2002-12-17

作者简介: 万涛(1967-), 男, 在职博士生, 讲师, 主要从事涂料、絮凝剂、高吸水树脂和超支化大分子方面的研究, 028-84078027, wantaos@sohu.com。

化学纯,广州新港化工厂;高岭土,300目,上海五四化工厂。

1.2 高吸水性树脂的制备

称取一定量的氢氧化钠,用适量蒸馏水溶解于烧杯中,放置一段时间冷却或在冰水中快速冷却。另称取一定量丙烯酸,用适量水稀释于另一烧杯中,然后将质量分数 30% 氢氧化钠溶液缓慢加入丙烯酸溶液中使之中和,冷却至室温后加入适量交联剂,氧化还原引发剂和高岭土,充分搅拌后将混合液置于装有温度计,回流冷凝器,和恒速搅拌器等的反应瓶中于恒温水浴锅中加热,控制反应温度为 50 ~ 60℃,水浴反应 5 h。反应结束后用少量乙醇洗涤,然后置于恒温烘箱中干燥,最后粉碎成乳白色粉末。

1.3 高吸水性树脂性能测试

1.3.1 吸水率和吸水速率的测定

取少量剪成一定粒度的树脂放入烘箱内,在 150℃ 烘 2 h 左右,准确称取 1 g 左右干燥的产品,放入 1 000 mL 的烧杯中,然后加入 1 000 mL 蒸馏水,在室温条件下充分吸水,吸水后树脂呈无色透明冻胶。用 100 目(孔径)不锈钢筛过滤,至基本无水滴落。测定过滤后水的质量,计算树脂的吸水倍率按公式:吸水倍率 = (加入水质量 - 多余水质量) / 树脂质量。

在数个 1 000 mL 烧杯中,分别加入 0.5 g 树脂,再加 1 000 mL 去离子水,各自静置不同的时间,用 100 目不锈钢筛过滤,求得吸水率与吸水时间的关系。

1.3.2 仪器分析

红外光谱(IR)分析采用美国 Nicolet 170SX 型 FT-IR 仪,KBr 涂片。差热扫描量热计(DSC)分析在 Perkin-Elmer 7 型热分析仪上测定,N₂ 气氛,升温速率为 10℃/min,进样量为 5 ~ 15 mg。热重分析(TGA)在 Dupont 2100 型热分析仪上进行,N₂ 气氛,升温速率为 10℃/min,进样量为 48 ~ 60 mg。

2 实验结果与讨论

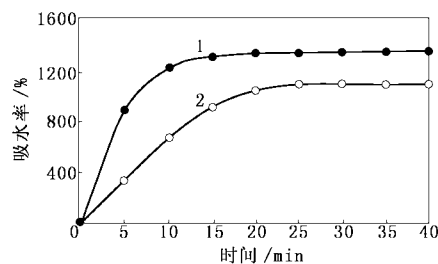
2.1 高岭土对树脂吸水率的影响

当高岭土的质量分数低于 10% 时,复合树脂的吸水率变化不大,当质量分数高于 10%,复合树脂的吸水率急剧减小。高岭土每个结构单元层间只有是弱的氢键或范德华力,水分子容易通过扩散进入高岭土的层间域,并与结构层两表面以氢键相连接,使高岭土具有一定的吸水性,且高岭土含量较低时其晶格并未影响到树脂分子链的扩展,所以在高岭

土含量较低时复合树脂的吸水率变化不大。当高岭土含量过多时,高岭土的结晶起到物理交联作用,抑制了大分子链的伸展,使交联度降低,树脂的可溶性增大,吸水率降低。实验中还发现,加入高岭土的复合型高吸水性树脂在聚合后不易粘壁,树脂在水中的分散性能得到提高,在产物后处理方面优于纯的交联聚丙烯酸盐树脂。

2.2 高岭土对树脂吸水速度的影响

高岭土对树脂吸收速度的影响见图 1。可以看出添加 15% 高岭土后复合树脂的起始吸收速度明显降低,到达平衡吸水率的时间延长,平衡吸水率较低。这可能是由于高岭土的结晶起到物理交联作用,增大了复合树脂的网络刚性,使树脂网络吸水后难于张网,从而降低了水分子通过扩散进入树脂网络的速度,延长了到达平衡吸水率的时间,降低了树脂的吸水率。但添加 15% 高岭土后复合树脂的平衡吸水率仍达到 1 083 g/g,同时还提高了树脂的凝胶强度。

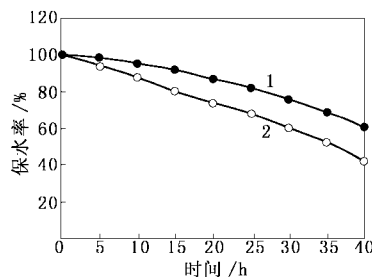


1—无高岭土;2—高岭土质量分数 15%

图 1 高岭土对树脂吸水速度的影响

2.3 高岭土对树脂保水性的影响

高岭土对树脂保水性的影响见图 2。



1—含质量分数 15% 的高岭土;2—无高岭土

图 2 高岭土对树脂保水性的影响(60℃)

其中测试温度为 60℃,添加 15% 高岭土后树脂的保水性明显得到改善,与没有添加高岭土的树脂相比较,添加 15% 高岭土的复合树脂的脱水速度明显降低,保水性提高。这可能是由于高岭土的结晶起到物理交联作用,增大了复合树脂的网络刚性,使

高温下树脂网络难于扩展,使网络内部的水分子受到的网络束缚作用增强,从而降低了树脂的脱水速度,提高了树脂的保水性。另一方面,由于高岭土的层与层之间的相互作用力较弱,使水分子容易通过扩散进入高岭土的层间域,并与结构层两表面以氢键相联结,也提高了复合树脂的保水性。

2.4 高岭土对树脂吸盐性的影响

图3反映高岭土含量对复合树脂吸盐性的影响。添加少量的高岭土可提高树脂的吸盐性,但若过量,则树脂的吸盐性迅速降低。由于其表面存在着许多羟基和活性点(永久电荷、可变电荷、可交换性阳离子),提高了树脂的耐盐性。若过量,高岭土的结晶起到物理交联作用,增大了复合树脂的网络刚性,使树脂分子链难于扩展,吸盐性降低。

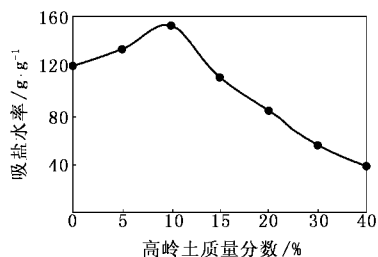


图3 高岭土含量对复合树脂吸盐性的影响

2.5 复合树脂的 TGA 分析

图4、图5分别为添加高岭土吸水树脂和未添加高岭土的吸水树脂 TGA 谱图,从图5看出高岭土复合树脂在46℃左右开始脱表面水。随着温度的升高脱水速率几乎线性增长,当温度达到121.42℃,脱水速率达到最大值(1.75%/℃),此时树脂还残余28%的水未脱除,进一步升温脱水速率迅速降低,说明要想进一步脱除残余的28%水非常困难,这可能与三维物理网络的束缚和亲水基团与水分子形成氢键有关。当温度为137.88℃时失重率达到99.89%,脱水速率为1.15%/℃,直到152℃以上脱水速率才趋于零,说明所合成的高吸水树脂的高温保水性很好。比较图4和图5可以看出,添加高岭土可以显著提高吸水树脂的高温保水性。未添加高岭土吸水树脂118.00℃脱水速率达到最大值(2%/℃),131.35℃时失重率达到99.91%,脱水速率为1.2%/℃,直到140℃以上脱水速率才趋于零,而添加高岭土的吸水树脂121.42℃,脱水速率达到最大值(1.75%/℃),137.88℃时失重率达到99.89%,脱水速率为1.15%/℃,直到152℃以上脱水速率才趋于零。这可能是由于高岭土的结晶起到物理交联作

用,增大了复合树脂的网络刚性,使高温下树脂网络难于扩展,使网络内部的水分子受到的网络束缚作用增强,从而降低了树脂的脱水速度,提高了树脂的保水性。另一方面,由于高岭土的层与层之间的相互作用力较弱,使水分子容易通过扩散进入高岭土的层间域,并与结构层两表面以氢键相联结,也提高了复合树脂的保水性。

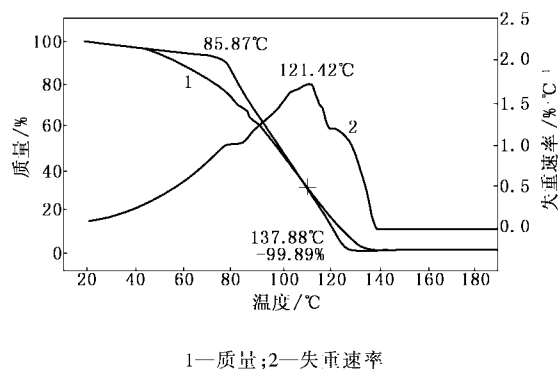


图4 高岭土复合树脂的 TGA 图谱

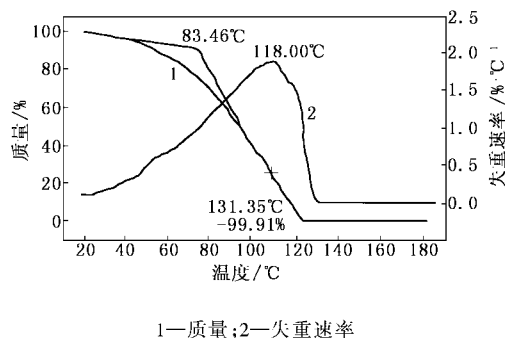


图5 无高岭土树脂的 TGA 图谱

2.6 复合树脂的 DSC 分析

图6和图7分别为添加高岭土的复合树脂和未添加高岭土树脂的烘干样品 DSC 谱图,从图6可以看出已烘干树脂仍然含有不少水,在 DSC 谱图上出现3个面积不等的吸热峰,该峰起始于54.76℃,主要为表面水的脱除,到121.37℃时出现第一个吸热峰值,在168.86℃和226.93℃出现第二和第三个吸热峰值。而图7仅出现一个很宽的吸热峰,该峰起始于45.28℃,到108.44℃时出现吸热峰值,最后终止于194.74℃,这也同样说明添加高岭土确实能够明显改善吸水树脂的高温保水性。

另一方面由于所合成的高吸水树脂中的水分很难全部除去,而水分对高吸水树脂具有很大的增塑作用,极大地增加了大分子链段的活动能力,使共聚树脂的玻璃化转变温度 T_g 明显降低,且从烘干树脂的 DSC 谱图可看到一个很宽的水吸热峰,该峰掩盖

了共聚树脂的 T_g 转变,故不易直接通过 DSC 谱图测定高吸水树脂的 T_g 。

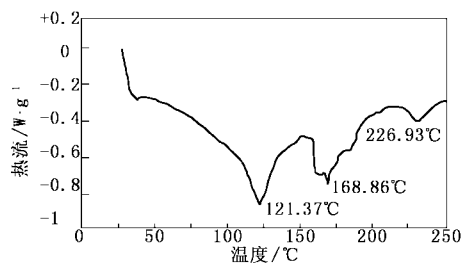


图 6 高岭土复合树脂的 DSC 谱

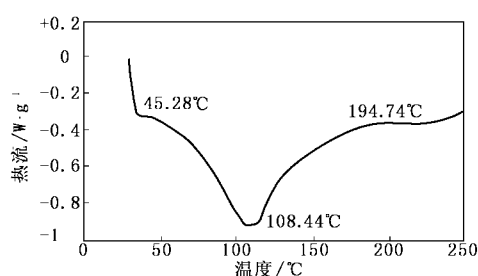


图 7 无高岭土的树脂 DSC 谱

3 结语

添加高岭土后树脂的吸水率和吸水速率虽有所降低,但可大大降低成本,增大凝胶强度,拓宽高吸水树脂的应用范围,且可提高树脂的吸盐性。TGA 和 DSC 分析说明要进一步脱除吸水树脂残余少量水分非常困难。添加高岭土能明显改善吸水树脂的高温保水性,降低树脂脱水速率。烘干树脂 DSC 谱图出现宽的吸热峰,掩盖了共聚树脂的 T_g 转变,说

明不易直接通过 DSC 谱图测定高吸水树脂的 T_g 。

参考文献

- [1] Simitzis J. [J]. Acta Polymer, 1994, 45: 104.
- [2] Chatterjee S K, Mukherjee M, Brar A S. [J]. Journal of Polymer Materials, 1998, 15(2): 113.
- [3] Skouri R, Schossler F, Munch J P, et al. [J]. Macromolecules, 1995, 28: 197 - 210.
- [4] Dubrovskii S A, Afanas'eva M V, Lagutina M A, et al. [J]. Polymer Bulletin, 1990, 24: 107.
- [5] Imamura K, Sumitani F, Shinomiya S, et al. [J]. Mitsubishi Cable Industries Review, 1991, 82: 12.
- [6] Yamane H, Ideguchi T, Tokuda M. [J]. Information and Communication Engineers (B - II, J77B - II), 1994, (8): 445.
- [7] Duran S, Solpan D, Guven O. [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms), 1998, 151(1 - 4): 196.
- [8] Rha Chong Y, Kim Chang E, Lee Chul S, et al. [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 231.
- [9] Karadag E, Saraydin D, Guven O. [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1997, 8(9): 574.
- [10] Krull L P, Nareikol E I, et al. [J]. Polymer Bulletin, 2000, 45(2): 159 - 165.
- [11] Liu Z S. [J]. J Applied Polymer Science, 1997, 64(7): 1345 - 1353.
- [12] English A E, Tanaka T, Edelman E R. [J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(5): 1645.
- [13] Chatterjee S K, Mukherjee M, Brar A S. [J]. Journal of Polymer Materials, 1998, 15(2): 113.
- [14] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, et al. [J]. Polymer, 1998, 39(26): 6697.
- [15] Buyanov A L, Revel-Skaya I G, Kuznetsov Y P, et al. [J]. J Applied Polymer Science, 1998, 69: 761 - 769. ■

(上接第 31 页)

这使得 Co-ZSM-5 分子筛催化剂具有较高的结焦活性,催化剂表面积碳毒化酸性中心,堵塞孔道,引起催化剂失活。有文献报道^[8],可在 450 ~ 550℃ 通入空气对固体焦炭沉积而失活的催化剂进行燃烧处理,经过多次反应-再生循环后,催化剂的催化活性会缓慢下降。

3 结论

通过研究发现在 Co-ZSM-5 分子筛催化剂上的醛氨缩合反应最佳的反应条件是焙烧温度为 450 ~ 600℃、反应温度为 400 ~ 500℃、常压、原料配比 $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})$ 为 1/4 ~ 2/3、 $n(\text{氨})/n(\text{原料})$ 为 1.5 ~ 2.5 等。在此条件下,醛氨缩合反应选择性较高,烷基吡啶的收率可达 85% 以上。

参考文献

- [1] 蒋勔,毛东森,杨为民,等. [J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(12): 25 - 29.
- [2] Mobil Oil Corporation. Hydrocarbon conversion process with alkaline earth metal ion exchanged selectivated zeolite catalyst [P]. US 5849968. 1998 - 12 - 15.
- [3] 张进,肖国民. [J]. 分子催化, 2002, 16(4): 301 - 311.
- [4] 莱利工业公司. 吡啶碱的合成 [P]. CN 1193962A, 1998 - 09 - 23.
- [5] Mobil Oil Corporation. Pyridine/picoline production process [P]. US 5969143. 1999 - 10 - 19.
- [6] Koel Chemical Company, Ltd. Method for producing pyridine bases [P]. US 6281362, 2001 - 08 - 28.
- [7] 尉东光,八岛建明,周敬来,等. [J]. 煤炭转化, 1997, 20(1): 88 - 92.
- [8] Reilly Industries, Inc. Pyridine base synthesis. [P]. US 5780635, 1998 - 07 - 14. ■