

反相悬浮聚合法制备 P(AM-co-AMPS)水凝胶球

周 明^{1,2}, 赵金洲^{3,4}

- (1. 西南石油大学材料学院, 四川 成都 610500; 2. 塔里木油田博士后流动站, 新疆 库尔勒 841000;
3. 西南石油大学石油工程学院, 四川 成都 610500;
4. 西南石油大学油气藏地质及开发国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要:采用反相悬浮聚合法合成丙烯酸胺与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚高吸水性树脂 P(AM-co-AMPS), 研究反应条件对高吸水性树脂吸水性能的影响。结果表明在环己烷用量为 100 g、蒸馏水 20 g、AMPS 用量为 6.75 g、丙烯酰胺用量为 2.25 g、石蜡 0.5 g、搅拌速率为 400 r/min、反应 4 h 情况下, 当引发剂与单体用量之比为 0.4%、交联剂与单体用量之比为 0.08%、分散剂与单体用量之比为 0.8%、反应温度 70℃ 时, 可得到平均粒径为 0.7 mm 的均匀分散的 P(AM-co-AMPS) 水凝胶球, 其吸蒸馏水倍率为 315 g/g, 吸 0.9% NaCl 水溶液为 33 g/g。

关键词:高吸水树脂; 反相悬浮聚合; 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸; 丙烯酰胺

中图分类号: TQ322

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)12-0046-03

Preparation of P(AM-co-AMPS) hydrogel microparticles by inverse suspension polymerization

ZHOU Ming^{1,2}, ZHAO Jin-zhou^{3,4}

- (1. College of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. Tarim Oilfield Postdoctoral Scientific Research Workstation, CNPC, Korla 841000, China;
3. College of Petroleum Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
4. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Poly(AM-co-AMPS) is prepared from 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and acrylamide (AM) by inverse suspension polymerization. The influences of the factors on its absorbency such as temperature, concentration of crosslinker *N,N*-methyl-bisacrylamide, initiator $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -NaHSO₃, dispersant Span-80, and stirring speed are discussed in detail. With the reaction conditions as follows: 100 g of *n*-hexane, 20 g of distilled water, 6.75 g of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, 2.25 g of acrylamide, 0.5 g of paraffin, 400 r/min of agitation speed, 4 hours of reaction time, 70℃ of reaction temperature, and the concentrations of initiator, crosslinker and dispersant are respectively 0.4%, 0.08%, 0.8% of the monomer's, the maximal absorbency of P(AA-co-AMPS) hydrogel microparticles whose average particle size is 0.7 mm can be 315 g/g and 33 g/g, in distilled water and in NaCl (0.9%) aqueous solution respectively.

Key words: superabsorbent; inverse suspension polymerization; AMPS; acrylamide

高吸水树脂目前已在各行业和日常生活中得到了广泛应用, 生产方法有水溶液法、反相乳液法、反相微乳液法和反相悬浮法等, 其中以水溶液法操作简单而使用得较多^[1-4]。但水溶液法生产吸水凝胶工艺中的切割和粉碎会导致分子链断裂, 影响吸水性能; 且在切割和粉碎中还要消耗电能和人力, 增加生产成本^[5-8]。笔者采用反相悬浮聚合法制备凝胶球, 减少外力对分子链的降解和生产加工成本^[9], 制备一种能直接作为油田深部流体转向剂, 以期解决

油田调剖中低渗油藏颗粒凝胶注入性差的问题, 改变以往只能在近井地带使后续流体转向的局面。

1 实验部分

在带有搅拌器、回流冷凝管的三颈瓶中加入适量的环己烷, 加入适量的分散剂 Span-80, 通氮, 升温至 45℃, 一定转速下搅拌 30 min。取 6.75 g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 再取 2.25 g 丙烯酰胺 (AM) 溶于适量的蒸馏水中, 完全溶解后, 加入适量

收稿日期: 2009-08-11

基金项目: 国家石油重大专项 (2008ZX05000-049-04-03)

作者简介: 周明 (1973-), 男, 博士, 副教授, 从事油田高分子材料及提高采收率方面研究, 0996-2175447, mr.zhouming@163.com。

的交联剂 N,N -亚甲基双丙烯酰胺溶液, 搅拌混合均匀, 通氮, 以 1 滴/s 的速度分别依次滴加引发剂过硫酸铵和亚硫酸氢钠溶液入油相中, 在 55℃ 下, 搅拌时间为 30 min 后, 升温至一定温度, 反应 4 h, 加入防粘剂液体石蜡, 降至室温, 快速过滤分离, 用无水乙醇洗涤数次, 置于真空恒温箱中干燥数小时, 得小颗粒聚合物, 测其吸水率和吸水速率。

实验所用环己烷、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酰胺、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、Span-80、氯化钠、无水乙醇、水氯化钙为分析纯, N,N -亚甲基双丙烯酰胺为化学纯, 液体石蜡为色谱纯。

2 结果与分析

2.1 反应条件对吸水率的影响

实验中以下条件均为恒定: 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 6.75 g、丙烯酰胺 2.25 g、中和度 80%、环己烷 100 g、蒸馏水 20 g、石蜡 0.5 g、反应 4 h (搅拌速率为 400 r/min), 进行单因素实验考察其他因素的影响。

(1) 温度: 恒定分散剂为单体质量 0.8% (质量分数, 下同), 引发剂为单体质量的 0.6%, 交联剂为单体质量的 0.08%, 在反应温度 60~72℃ 范围内变化。结果显示, 随着温度的升高, 吸水率也越高, 最佳温度为 70℃。

(2) 分散剂用量: 恒定反应温度为 70℃, 引发剂为单体质量的 0.6%, 交联剂为单体质量的 0.08%, 分散剂 Span 80 用量变化范围为单体质量的 0.3%~0.9%。结果是最佳用量为单体质量的 0.8%。分散剂用量太少时不能形成稳定的悬浮体

系, 而用量增加使反应液滴表面形成的吸附膜的保护作用增强, 同时使介质的黏度增大, 阻碍液滴的粘附, 而使树脂的粒径变小。

(3) 引发剂用量: 恒定反应温度为 70℃, 分散剂为单体质量的 0.8%, 交联剂与单体质量之比为 0.08%, 引发剂用量范围为单体质量的 0.3%~0.8%。引发剂为过硫酸铵与亚硫酸氢钠 (质量比 2.5:1), 在用量为单体总量的 0.4% 时产品吸水率最高。引发剂用量偏少或者偏多, 将导致产生分子量小的聚合物, 网状包络结构弱小, 吸水能力低。

(4) 交联剂用量: 恒定反应温度为 70℃, 分散剂为单体质量的 0.8%, 引发剂用量为单体质量的 0.4%, 交联剂用量变化范围为单体质量的 0.04%~0.14%, 进行实验, 得最佳交联剂质量为单体的 0.08%。当交联剂用量超过 0.08% 时, 树脂中交联点太多, 聚合物网络不易扩张, 能容纳的液体量有限。

2.2 搅拌速率对产品粒径的影响

从表 1 中可以看出, 实验搅拌速率范围宜为 350~400 r/min, 全部形成颗粒球状, 不会出现粘壁和结块现象。

表 1 搅拌速率对粒径的影响

搅拌速率/r·min ⁻¹	平均粒径/mm	产物外形
200	—	结块
250	2.5	部分产品结块
300	1.5	部分颗粒粘附壁
350	0.7	较均匀颗粒球状
400	0.4	较均匀颗粒球状
450	2.2	部分产品结块

(上接第 45 页)

结构角度揭示了甘油的加入削弱了淀粉分子间的氢键作用, 从而使淀粉分子链的紧密堆砌程度下降, 表现为结晶度下降, 从而改善了原淀粉膜的脆性, 赋予其一定的韧性和强度, 当淀粉/水质量比为 0.06, 甘油用量为淀粉质量的 40% 时, 膜的综合性能较好。

参考文献

- [1] Mathew S, Brahmakumar M, Abraham T E. Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films[J]. *Biopolymers*, 2006, 82(2): 176-187.
- [2] 王佩璋, 王澜, 李田华. 淀粉的热塑性研究[J]. *中国塑料*, 2002, 16(4): 39-43.
- [3] Laohakunjit N, Noomhorm A. Effect of plasticizers on mechanical and

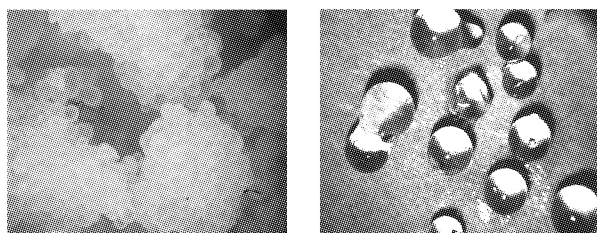
barrier properties of rice starch film[J]. *Starch/Stärke*, 2004, 56(8): 348-356.

- [4] Pushpadass H A, Marx D B, Hanna M A. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films[J]. *Starch/Stärke*, 2008, 60(10): 527-538.
- [5] 李玥, 钟芳, 麻建国, 等. 大米淀粉糊化过程的光谱分析[J]. *高分子学报*, 2008(7): 720-724.
- [6] 石锐, 丁涛, 刘全涌, 等. 甘油含量对热塑性淀粉结构及性能的影响[J]. *塑料*, 2006, 35(1): 44-49.
- [7] Kim Dae-Hyun, Na Seong-Ki, Park Jong-Shin. Preparation and characterization of modified starch-based plastic film reinforced with short pulp fiber: I. Structural properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(8): 2100-2107.
- [8] Van Soest J J G, Hulleman S H D, De Wit D, et al. Crystallinity in starch bioplastics[J]. *Industrial Crops and Products*, 1996, 5(1): 11-22.
- [9] 吴俊. 淀粉的粒度效应与微细化淀粉降解材料研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2003. ■

2.3 形貌观察及性能研究

2.3.1 产物宏观形貌

图 1 是搅拌速率为 400 r/min 下水凝胶球形貌图,颗粒形状均匀,呈规则球形,表面光滑,平均粒径约 0.7 mm,但彼此黏附(而不是粘结)到一起,可能是因为球形颗粒间由于氢键等的作用。水凝胶球吸水后黏附的颗粒在水中均能分散,吸水后圆滑透明光亮呈球形,粒径增大。



(a)水凝胶球吸水前的形貌

(b)水凝胶球吸水后的形貌

图 1 水凝胶球吸水前后的形貌对比

2.3.2 吸水性研究

测试其热吸水性,其操作如下:取最佳实验反应条件制备的水凝胶颗粒,分别在室温下和 70℃ 的环境下测试产品的吸水(蒸馏水)速率。结果如图 2 所示。室温下的吸水率为 315 g/g,吸水速率约为 70 min;70℃ 水浴下的吸水率为 276 g/g,吸水速率约为 50 min。升高温度,树脂的吸水速度提高,但吸水率呈下降趋势。可能是吸收蒸馏水时,室温下吸液量已相当大,树脂网络已充分膨胀,升高温度导致的分子热运动有可能使得树脂产生弹性收缩,从而可能会出现升高温度反而使吸水率下降的现象。

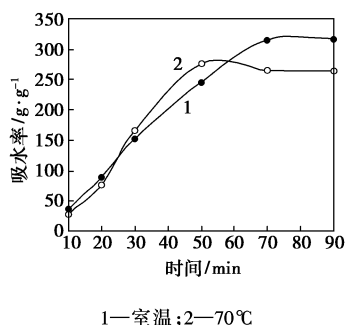


图 2 室温和 70℃ 下的吸水速率

2.3.3 抗盐性初探

取最佳实验反应条件制备的水凝胶颗粒分别置于蒸馏水、0.9% 的 NaCl 溶液、0.9% 的 CaCl₂ 溶液做抗盐性研究,吸水率实验结果为 315、33、8 g/g。产品吸水率和吸盐率有很大的差别。树脂中的 Na⁺

可向水中扩散,而磺酸根阴离子不能向水中扩散,水的进一步渗透使部分 Na⁺ 脱离高分子链向溶剂区扩散,导致高分子网络的弹性收缩,抑制了高分子链的扩展,增加了高分子网络的收缩能力,造成吸水率显著下降。而不同的产品吸二价盐率却相差不大,均在 6 g/g 左右,这可能是 Ca²⁺ 能与凝胶中磺酸根离子螯合,在水凝胶颗粒表面进行交联反应,一是阻止了水分子向颗粒内部渗入,二是增加了颗粒的内聚能,减小了聚合物骨架的伸展能力。

3 结语

采用反相悬浮聚合合成高吸水性树脂,以丙烯酰胺、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸为主要原料,以 Span-80 为分散剂,环己烷为分散介质,过硫酸铵-亚硫酸氢钠为引发剂, N, N-亚甲基双丙烯酸胺为交联剂,石蜡为防粘剂,得到颗粒状的吸水凝胶球。在恒定环己烷用量为 100 g、蒸馏水 20 g、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸用量为 6.75 g、丙烯酸胺用量为 2.25 g、以引发剂与单体用量之比为 0.4%、交联剂与单体用量之比为 0.08%、分散剂与单体用量之比为 0.8%、70℃ 下反应 4 h,搅拌速度 400 r/min,得到 P(AM-co-AMPS)颗粒平均直径 0.7 mm,颗粒吸蒸馏水最大倍率为 315 g/g。

参考文献

- [1] 吴季怀等.高吸水保水材料[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 王爱勤,张俊平.有机-无机复合高吸水性树脂[M].北京:科学出版社,2006.
- [3] 柳明珠,曹丽歆,马松梅.耐盐性高吸水树脂的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(1):280-282.
- [4] 周明,蒲万芬,赵金洲.淀粉接枝共聚高吸水性树脂的研究进展[J].现代化工,2003,32(4):18-23.
- [5] 刘海峰,薛屏.反相悬浮聚合技术的研究进展与应用[J].应用化学,2005,34(8):460-468.
- [6] 陈欣,张兴英.反相乳液聚合制备耐盐性高吸水性树脂[J].化工新型材料,2007,35(7):73-75.
- [7] 陈密峰,张秀娟等.反相悬浮法合成高耐盐性的超强吸水剂[J].精细化工,2002,19(2):544-547.
- [8] 郭建维,崔英德等.反相悬浮法合成高吸水性树脂的研究[J].精细化工,2001,18(6):348-350.
- [9] Kiatkamjornwong S, Phunchareon P. Influence of reaction parameters on water absorption of neutralized poly(acrylic acid-co-acryl amide) synthesized by inverse suspension polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999(72):1349-1367. ■