

丙烯酸系列化学品

CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) 高吸水树脂的合成及性能

邱海燕¹, 薛松松¹, 张洪杰², 兰贵红^{1*}, 曾文强³, 张名¹

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 新疆油田公司采气一厂, 新疆 克拉玛依 834000; 3. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司 安全环保质量监督检测研究院, 四川 广汉 618300)

摘要: 以羧甲基纤维素钠 (CMC)、丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠 (NaAMC₁₄S) 为单体, 过硫酸铵 (APS) 为引发剂, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂, 采用水溶液聚合法制备了高吸水性树脂 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S), 重点考察了 CMC 和 NaAMC₁₄S 的质量分数对树脂吸水性能的影响, 并利用 FTIR 和 SEM 对树脂的结构和表面形态进行了表征。结果表明: 当 CMC 和 NaAMC₁₄S 的质量分数分别为 10% 和 0.93% 时, 树脂具有较高的吸水倍率和良好的保水性能, 优化条件下制备的树脂对去离子水和生理盐水 (质量分数 0.9% 的 NaCl 水溶液) 的吸液倍率分别达到 1425.6 和 78.6 g/g; 在 30、60 和 100 °C 条件下, 静置 2 h, 保水率分别为 89.6%、68.6% 和 50.3%; 在 1000 和 12000 r/min 的转速下离心 45 min, 保水率分别为 99.94% 和 73.70%。FTIR 分析表明: AM 和 NaAMC₁₄S 成功接枝在 CMC 上; SEM 分析结果表明: 树脂具有较好的空间网络结构 (比表面积较大), 具有较高的吸液性能。

关键词: 羧甲基纤维素钠; 水溶液聚合法; 高吸水性树脂; 保水性能; 空间网络结构; 吸液性能; 丙烯酸系列化学品

中图分类号: TQ326.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)09-1609-07

Synthesis and Properties of CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) Superabsorbent Resin

QIU Hai-yan¹, XUE Song-song¹, ZHANG Hong-jie², LAN Gui-hong^{1*},
ZENG Wen-qiang³, ZHANG Ming¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. The No. 1 Gas Production Plant of Xinjiang Oilfield, Karamay 834000, Xinjiang, China; 3. Safety, Environment, Quality Supervision and Testing Research Institute, CNPC Chuangqing Drilling Engineering Co., Ltd., Guanghan 618300, Sichuan, China)

Abstract: A superabsorbent resin, CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S), was synthesized by aqueous solution polymerization using carboxymethylcellulose sodium (CMC), acrylamide (AM) and 2-acrylamido-tetradecanesulfonate (NaAMC₁₄S) as monomers, ammonium persulfate (APS) as initiator and *N,N*'-methylene-bisacrylamide (MBA) as cross-linking agent. The influences of mass fraction of CMC and mass fraction of NaAMC₁₄S on water absorbency of the resin were mainly investigated. FTIR and SEM were used to characterize the structure and surface morphology of the resin. The results showed that the synthesized resin had a higher water absorption rate and a better water retention property, when the mass fraction of CMC and NaAMC₁₄S were 10% and 0.93%, respectively. The water absorbency of the resin obtained under the optimized preparation conditions in distilled water was 1425.6 g/g and that in 0.9% (mass fraction) NaCl was 78.6 g/g. After the samples were placed at 30 °C, 60 °C and 100 °C for 2 h, the water retention rates of the resin were 89.6%, 68.6% and 50.3%, respectively. In addition, after the swelling samples were centrifuged for 45 min at 1000 r/min and 12000 r/min, the water retention rates were 99.94% and 73.70%,

收稿日期: 2017-10-25; 定用日期: 2018-02-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170864

基金项目: 油气田应用化学四川省重点实验室开放基金 (YQKF201404)

作者简介: 邱海燕 (1976—), 女, 副教授, 硕士。联系人: 兰贵红 (1976—), 男, 副教授, 博士, E-mail: guihonglan416@sina.com。

respectively. FTIR analysis indicated that AM and NaAMC₁₄S were successfully grafted onto CMC. SEM analysis revealed that the superabsorbent resin had better spatial network structures (larger specific surface area), which resulted in better absorbing performances.

Key words: carboxymethylcellulose sodium; aqueous solution polymerization method; superabsorbent resin; water retention property; spatial network structure; absorbency; series of acrylic chemicals

Foundation item: Open Projects of Key Laboratory of Oil & Gas Applied Chemistry of Sichuan Province (YQKF201404)

高吸水树脂 (Super absorbent polymer, 简称 SAP) 是一种含有强亲水性基团, 并通常具有一定交联度的水溶胀型高分子聚合物, 不溶于水也不溶于有机溶剂, 能吸收重于自身重量多倍的水, 具有很强的吸水性和保水性能, 即使加压也难以将水分分离出来^[1-3]。其成型产品已在卫生用品^[4]、园艺^[5]、医药^[6]、农业、食品、保鲜和水密封材料等各个领域得到广泛的应用^[7-8]。纤维素类树脂是其中的一种, 具有原料广和成本低等优点, 近年来成为研究的热点^[9-12], 但其吸液、抗温及抗压性能较差^[12-13]。因此提高吸水性树脂的吸液、抗温和抗压性能, 是目前研究者所要解决的问题。因此国内外许多学者进行了相关研究, Sadeghi^[14]等使用 CMC 与丙烯酸钠 (NaAA) 和丙烯酰胺 (AM) 进行反应合成的树脂, 吸水倍率为 501.3 g/g, 吸生理盐水 [w(NaCl)=0.9%] 倍率为 67.1 g/g, 吸液倍率较低; Wang^[15]等对 CMC 与石墨烯合成的吸水性树脂的合成及溶胀性能进行研究, 但主要讨论树脂的热稳定性和吸液速率, 并未着重研究树脂的吸水倍率; Pourjavadi^[16]等研究了 CMC 与 AM 和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 共聚吸水树脂的溶胀及抗压性能, 但其抗压性能较差; Wang^[17]等研究了 CMC 与 NaAA 合成树脂的盐敏性和 pH 敏感性, 也未在提高树脂的吸水倍率和耐温抗压方面进行过多研究。

在聚合物驱油方面, 许多研究者^[18-20]通过引入长链疏水单体, 利用其疏水基团的疏水缔合作用, 改善驱油剂的黏度、耐温、耐盐、抗剪切和抗压等性能^[19-20]。基于以上现有树脂存在的问题和驱油剂方面的实验研究, 本文从分子结构角度出发, 在树脂合成中引入长链耐温抗盐疏水单体 2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠 (NaAMC₁₄S), 拟通过其疏水基团的疏水缔合作用改变树脂的网络结构及其强度, 从而有效改善树脂的吸液、耐温和抗压能力。文中采用水溶液聚合法, 以 CMC、AM 和 NaAMC₁₄S 为原料, 在 APS 和 MBA 作用下进行接枝共聚反应, 并对合成条件进行了优化, 旨在制备出具有较好网状结构、吸液及耐温抗压性能良好的吸水性树脂, 对树脂的这些性能进行了评价, 并对其微观结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺 (AM)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、过硫酸铵 (APS)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、氢氧化钠 (NaOH)、盐酸, 分析纯 (AR), 成都科龙化学试剂厂; 部分交联聚丙烯酰胺 (PAM), 2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠 (NaAMC₁₄S) 实验室自制^[21-22], P(CMC-*g*-AM) 实验室自制。

FT-IR-PARAGON1000 型傅立叶变换红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器有限公司; SU3500 型扫描电镜, 天美 (中国) 科学仪器有限公司; DZF-6020 真空干燥箱, 上海鸿都电子科技有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; DFT-50 手提式高速粉碎机, 浙江温岭市林大机械有限公司; JK-50B 型超声清洗器, 合肥金尼克机械制造有限公司。

1.2 高吸水树脂的制备

将一定量的 CMC 缓慢加入到 30.0 g 温度为 70 °C 的去离子水中, 在恒温水浴锅中磁力搅拌 1 h 使得 CMC 充分溶解后, 加入适量的引发剂 APS, 在 70 °C 下磁力搅拌 10 min 后, 把水浴锅温度降到 40 °C, 继续搅拌 10 min; 同时将 AM、NaAMC₁₄S 和 MBA 按一定比例混合后加入到 6.0 g 去离子水中, 常温下搅拌 30 min 使其充分溶解, 把此混合溶液加入到 40 °C 的 CMC 溶液中, 用 1 mol/L 的盐酸溶液调节反应体系的 pH=7, 边通氮气边搅拌 10 min 后, 把水浴锅温度升到 70 °C, 在此温度下静置反应 4 h, 产物呈无色透明凝胶后取出; 取一定质量的产物用剪刀剪碎后, 加入适量的 NaOH 溶液, 90 °C 下进行水解 3 h 后, 把产物置于真空干燥箱中在 60 °C 下干燥 24 h, 粉碎, 制得固体 CMC-*g*-P(AM-*co*-NaAMC₁₄S) 高吸水性树脂粉末。

1.3 高吸水树脂性能测定与结构表征

1.3.1 吸液倍率的测定

测试前将样品置于真空干燥箱中, 在 60 °C 下干燥 24 h (若不特殊说明, 下文测试样品均是在此条件下干燥)。称取 0.15 g 干燥树脂粉末分别置于盛放有去离子水、生理盐水 (质量分数为 0.9% 的 NaCl

水溶液)、质量分数为 0.2% 的 MgCl₂ 溶液和不同 pH 溶液的烧杯中, 在室温下浸泡一段时间, 达到吸液平衡后, 用 40~60 目不锈钢筛网将树脂凝胶和溶液分离, 称重。树脂的吸液倍率按下式计算^[23]:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中: Q 为树脂的吸液倍率, g/g; m_1 为干燥树脂未吸液的质量, g; m_2 为干燥树脂吸液达到溶胀平衡后的质量, g。

1.3.2 吸水速率的测定

树脂吸水速率的测定参考文献[24]。

1.3.3 不同 pH 溶液中的吸水性能测试

树脂在不同 pH 溶液中的吸水性能测定参考文献[24]。

1.3.4 保水性能测试

参考文献[25]方法, 以不同温度(30、60、100 °C)和加压离心条件下的保水能力作为评价指标。

分别称取一定量充分吸水后的树脂凝胶, 放入经恒重称量过的称量瓶中, 再将其放入不同温度(30、60、100 °C)恒温烘箱中, 每隔 30 min 取出, 测定其质量随时间的变化来评价树脂的保水性能^[25-27]。加压离心保水性能的测试是称取一定量充分吸水后的树脂凝胶置于离心管中, 放入离心机, 在一定的转速下离心脱水, 测定凝胶质量随离心时间的变化; 树脂的保水率按下式计算^[26]:

$$q / \% = \frac{m_1 - m_0}{m - m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: q 为保水率; m_0 为称量瓶(或离心管)的质量, g; m_1 为吸水饱和树脂加热(或离心)脱水后与称量瓶(或离心管)的总质量, g; m 为吸水饱和后的树脂与称量瓶(或离心管)的总质量, g。

1.3.5 结构表征

用 KBr 压片法, 在红外光谱仪上对样品进行结构表征; 对树脂进行溶胀冷冻干燥处理后, 在其表面喷金, 采用扫描电子显微镜观察样品表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)高吸水性树脂的合成条件优化

主要考察了 CMC 和 NaAMC₁₄S 用量对树脂吸水倍率的影响。

2.1.1 CMC 用量对树脂吸水倍率的影响

在固含量为 20%、 $w(\text{APS})=0.2\%$ (以总单体质量计, 下同)、 $w(\text{MBA})=0.2\%$ 、 $w(\text{NaAMC}_{14}\text{S})=0.47\%$ 、反应温度 70 °C、时间 4 h 条件下, 考察了 CMC 加入量对 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)树脂吸水倍率

的影响, 结果如图 1 所示。

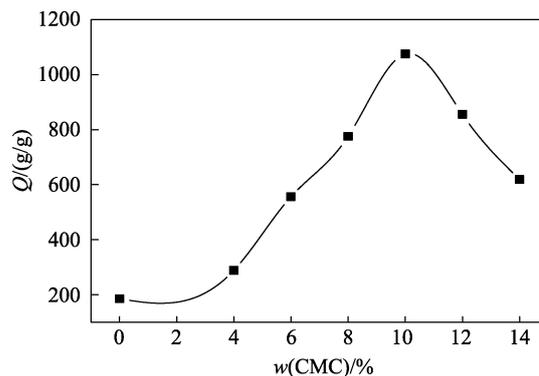


图 1 CMC 质量分数对高吸水性树脂吸水倍率的影响
Fig. 1 Influence of mass fraction of CMC on water absorbent rate of the resin

由图 1 可以看出, 树脂的吸水倍率随 CMC 质量分数的增加, 呈现先增大后减小的趋势。主要是因为, CMC 质量分数 < 10% 时, 聚合物的分子量较低, 水溶性增大, 且缺乏 CMC 的桥梁作用, 树脂难以形成有效的网络结构, 不利于吸水, 吸水倍率较低; 当 CMC 质量分数 > 10% 时, 反应体系的黏度增大, 阻碍了单体与自由基之间的相互碰撞, 使反应速度降低, 接枝链变短, 也不利于形成有效的网络结构, 树脂的吸水性能产生降低趋势。因此, 适量 CMC (质量分数 10%) 的加入能有效增大高吸水树脂的分子量, 并且 CMC 是多羟基化合物, 有很多毛细管, 表面积大, 有利于吸水, CMC 主链良好的延展性和半刚性还能使树脂三维网络的膨胀性能进一步提高, 起到较好的桥梁作用, 增加网络空间, 提高树脂的吸水性能, 吸水倍率进一步增大, 最高可达到 1075.6 g/g。因此, 当 $w(\text{CMC})=10\%$ 时, 合成的树脂吸水性能较好。

2.1.2 NaAMC₁₄S 用量对树脂吸水倍率的影响

在其他条件同 2.1 节, $w(\text{CMC})=10\%$ 时, 考察了 NaAMC₁₄S 加入量对树脂吸水倍率的影响, 结果如图 2 所示。

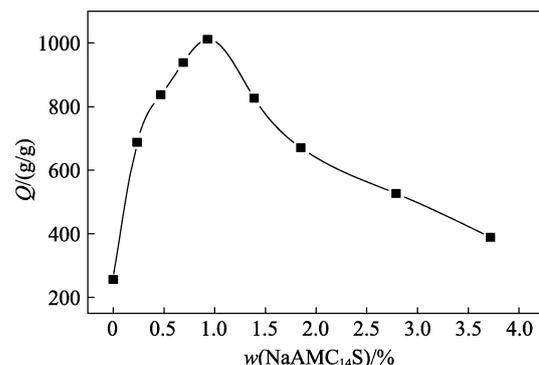


图 2 NaAMC₁₄S 用量对高吸水性树脂吸水倍率的影响
Fig. 2 Influence of amount of NaAMC₁₄S on water absorbent rate of the resin

由图 2 可以看出,树脂的吸水倍率随 NaAMC₁₄S 质量分数的增加,呈现先增大后减小的趋势。主要是因为,NaAMC₁₄S 是一种长链阴离子疏水单体,且含有酰胺基和磺酸基等强亲水基团,适量加入到反应体系中,一方面其疏水基团的疏水缔合作用会改变树脂的空间网络结构;另一方面聚合物网络链段中的亲水基团增加,都会使树脂吸水能力提高。但由于此单体具有较长的碳链,而且 CMC 也是大分子结构,随着 NaAMC₁₄S 单体加入量的增多,就会使得反应体系中空间位阻增大,反应进行不完全,高吸水树脂分子量过低,可溶性树脂成分增多,也不能形成有效的空间网络结构,产物吸水倍率出现降低趋势。当 $w(\text{NaAMC}_{14}\text{S})=0.93\%$ 时,疏水基团通过疏水缔合作用使得树脂具有较好的空间网络结构,亲水基团与 AM 等共聚单体的亲水基团发生协同作用,使树脂的吸水倍率达到 1011.9 g/g。因此,当 $w(\text{NaAMC}_{14}\text{S})=0.93\%$ 时,合成的树脂吸水性能最好。

2.1.3 高吸水树脂的优化合成条件

通过以上实验,考察了固含量为 20%、 $w(\text{APS})=0.2\%$ 、 $w(\text{MBA})=0.2\%$ 、反应温度 70 °C、时间 4 h 时,CMC 和 NaAMC₁₄S 加入的质量分数对树脂吸水性能的影响,其优化条件为, $w(\text{CMC})=10\%$ 、 $w(\text{NaAMC}_{14}\text{S})=0.93\%$ 、 $w(\text{AM})=89.07\%$ 。在此优化条件下按 1.2 节方法合成高吸水树脂用于测试树脂的各种性能。

2.2 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)高吸水性树脂的结构表征

2.2.1 红外光谱 (FTIR) 分析

NaAMC₁₄S、CMC 和 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) 高吸水树脂的红外光谱图见图 3。

图 3a 中,3295 cm⁻¹ 为缔合态 N—H 特征吸收峰,2923 cm⁻¹ 为亚甲基反对称伸缩振动的特征吸收峰,2846 cm⁻¹ 为亚甲基对称伸缩振动的特征吸收峰,1191 cm⁻¹ 为磺酸盐 R—SO₃Na 的特征吸收峰。图 3b 中,在 3580 cm⁻¹ 附近出现了—OH 伸缩振动吸收峰,1600 和 1419 cm⁻¹ 处分别是羧酸盐中羧基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,1320 cm⁻¹ 处是 C—O—C 的伸缩振动吸收峰。与图 3a、b 相比,图 3c 同样在 3580 cm⁻¹ 附近出现了—OH 伸缩振动吸收峰,在 2846 cm⁻¹ 附近为亚甲基对称伸缩振动特征吸收峰,1320 cm⁻¹ 附近是 C—O—C 的伸缩振动吸收峰,1191 cm⁻¹ 为磺酸盐 R—SO₃Na 特征吸收峰;并且在 1673 和 1584 cm⁻¹ 附近出现了羧基和酰胺基的羰基的振动吸收峰,在 1400 cm⁻¹ 处出现了羧酸盐的—C=O—伸缩振动吸收峰。可以说明 NaAMC₁₄ 和 AM 成功的接枝到 CMC 上形成了 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) 共聚物。

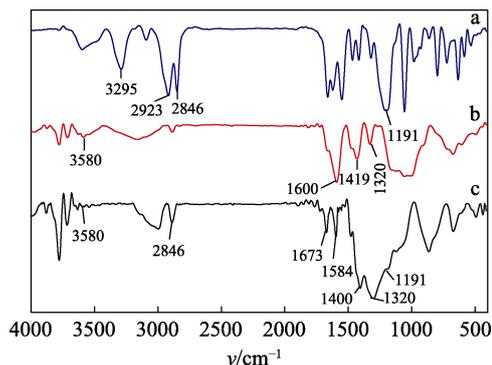


图 3 NaAMC₁₄S (a)、CMC (b) 和 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) (c) 高吸水树脂的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of NaAMC₁₄S (a), CMC (b) and CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) (c)

2.2.2 扫描电镜 (SEM) 分析

图 4 为 CMC 和 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) 高吸水树脂的扫描电镜图。

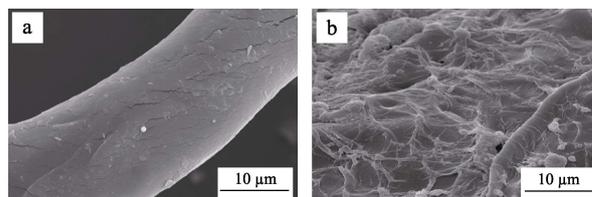


图 4 CMC (a) 和 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) (b) 高吸水性树脂的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of CMC (a) and CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) resin (b)

图 4a 显示 CMC 表面结构比较有规则、平滑且致密,没有明显的裂缝、孔洞和层状结构,因此,不能有效地吸收和保持水分;而从图 4b 可知,在 CMC 上接枝共聚单体 AM 和长链 NaAMC₁₄S 后,共聚物具有较好的空间网络结构,表面产生许多不规则的裂缝和孔洞结构,当共聚物与水接触后,其网络结构有效的扩张,增大树脂与水接触的面积,使树脂能大量的吸收水分;且由于 NaAMC₁₄S 疏水基团的疏水缔合作用,使得树脂的网络结构强度增大,会有利于提高吸水树脂的保水性能。

2.3 高吸水树脂的吸液性能

2.3.1 高吸水树脂的吸水速率

CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) 高吸水树脂的吸水倍率随时间变化的曲线见图 5,实验中,每隔 30 min 测一次树脂的吸水倍率。

由图 5 可知,高吸水树脂的吸水速率随时间的变化可分为 3 个阶段。第 I 阶段,树脂的吸水速率较快,吸水倍率陡增;第 II 阶段,吸水速率变得缓慢,吸水倍率逐渐增加,最高可达到 1425.6 g/g;第 III 阶段,此时的吸水量不变,吸水速率几乎为零,吸水倍率不再增加。这是因为第 I 阶段,一方面树

脂中本身含有的大量的羧酸盐在水溶液中逐渐溶胀并解离为 $-COO^-$, 树脂分子之间的静电斥力逐渐增加, 使得树脂三维网络结构扩张, 树脂吸水溶胀且吸水速率较快; 另一方面树脂内外的渗透压差较大, 使得吸水速率较快; 随着吸水时间的增长, 第 II 阶段, 树脂内外的渗透压差逐渐变小, 高吸水性树脂的吸水速率减慢, 但是吸水倍率仍在增加; 第 III 阶段, 树脂内外的渗透压差几乎无差异, 吸水速率几乎为零, 树脂达到吸水平衡, 吸水倍率不再变化。此外, 树脂达到溶胀平衡时间较长, 是因为 NaAMC₁₄S 单体中含有疏水基团, 使得树脂的吸水速率较慢。

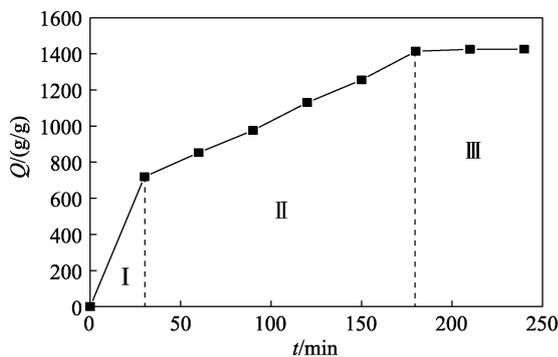


图 5 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)高吸水树脂吸水倍率
Fig. 5 Water absorbent rate of superabsorbent resin CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)

2.3.2 不同吸水树脂的保水性能

以不同温度和加压条件下保水能力作为评价指标, 对 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)、P(CMC-g-AM) 的保水性能做了对比, 每隔 30min (温度测试) 或 5 min (加压测试) 测试一次树脂的保水率^[25-27], 结果如图 6 所示, 其中, P1 表示 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S), P2 表示 P(CMC-g-AM)。

从图 6a 可以看出, 不同温度下, 随着时间的增长, 两种树脂的保水率均减少。且在相同条件下, CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)树脂的保水率均高于 P(CMC-g-AM), 说明 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)高吸水性树脂具有较好的抗温性能。

图 6b 的结果与图 6a 类似, CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)保水率较高, 高于 P(CMC-g-AM)的保水率, 并展现出较强的抗压性能。而凝胶中的水以 3 种形式存在, 分别为^[25,27]: 自由水、半结合水和结合水, 其中自由水容易流动, 且比半结合水和结合水更容易损失。本文中高吸水性树脂吸水后的凝胶中主要存在的是结合水和半结合水, 只存在少部分自由水, 这主要因为: 一方面 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)树脂高分子链的亲水性基团, 与水分子形成氢键, 在失重过程中, 存在于树脂网状空隙的自由水会先损失, 而结合水、半结合水很难从树脂网络结构中

逃逸出来; 另一方面, 由于在树脂合成中引入长链耐温疏水单体 NaAMC₁₄S, 其疏水基团的疏水缔合作用, 会改变树脂的网络结构和强度^[18-20], 所以, 在较高温度或在较高转速条件下, 网络结构不容易被破坏, 凝胶中的水分不易散失, 使得 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)高吸水性树脂具有较好的抗温和极强的耐压性能, 具有很好的保水效果。

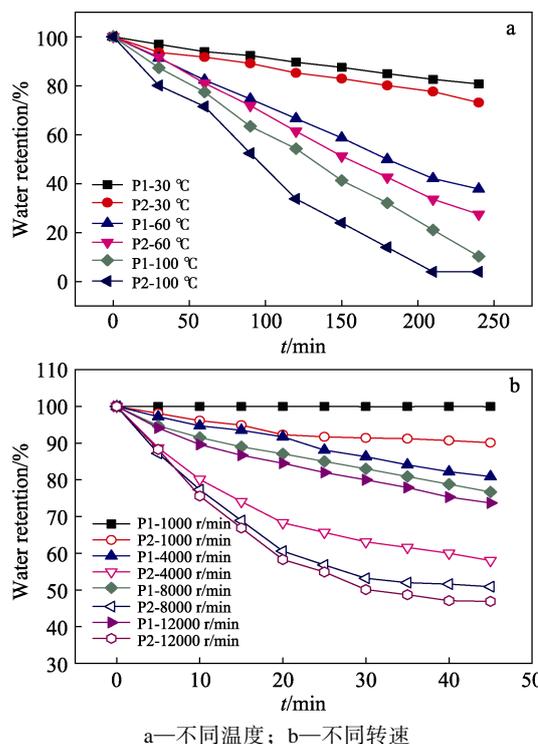


图 6 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)和 P(CMC-g-AM)溶胀样品在不同温度、转速下的保水性
Fig. 6 Water retention properties of CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) and P(CMC-g-AM) swelling sample at different temperature and rotational speeds

2.3.3 高吸水树脂在不同盐溶液中的吸液性能

将高吸水性树脂分别浸泡在去离子水和不同盐的水溶液中, 经过一段时间达到溶胀平衡后, 分别测定吸液倍率, 结果如表 1 所示。

表 1 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)在不同盐溶液中的吸液倍率
Table 1 Absorbency ratio of CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) in different salt solutions

	去离子水	NaCl 溶液	MgCl ₂ 溶液
吸液倍率/(g/g)	1425.6	78.6	22.1

由表 1 可知, 高吸水性树脂在去离子水、质量分数 0.9% NaCl 和质量分数 0.2% MgCl₂ 盐水中的吸液倍率分别为: 1425.6、78.6、22.1 g/g, 可以看出高吸水性树脂的吸液倍率在不同溶液中有所不同, 这主要是因为水凝胶的溶胀能力主要取决于聚合物

链的亲水性、自身的结构和外界溶液的性质^[15]。本文中,以 CMC 为主链骨架桥梁作用,在 CMC 上接枝亲水性较好的 AM 和具有耐温抗盐抗压基团的长链 NaAMC₁₄S,从而使合成的高吸水性树脂具有完善的网络结构,并且在高分子链上引入大量的非离子型、离子型亲水性基团,这些都为水分子的存在提供了有力的条件,很大程度提高了树脂的吸水性能。树脂在 0.9% NaCl 和 0.2% MgCl₂ 盐水中的吸液倍率大幅度降低,主要是因为 Na⁺ 和 Mg²⁺ 的存在:一方面产生了静电屏蔽效应,使得树脂的网络结构不能有效地扩张;另一方面树脂内外的渗透压差减小,致使其吸液倍率降低。

2.3.4 高吸水树脂在不同 pH 溶液中的吸液性能

将高吸水性树脂分别浸泡在不同 pH 的水溶液中,经过一段时间达到溶胀平衡后,分别测定吸液倍率,结果见图 7。

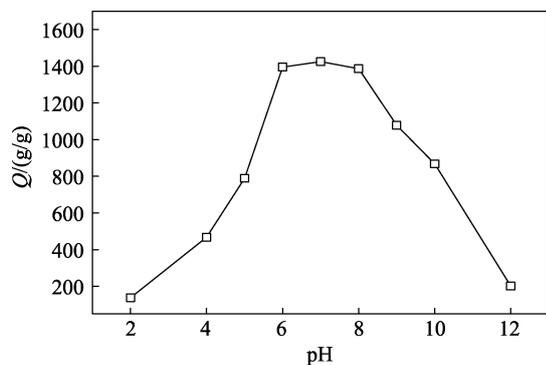


图 7 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)在不同 pH 溶液中的吸液性能

Fig. 7 Absorbency of CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S) in solutions with different pH values

如图 7 所示,溶液的 pH 对树脂的吸液能力有很大的影响,在 pH=2~12 内,树脂的吸液倍率都发生一定程度的改变,pH<6 和 pH>8 时,吸液倍率均明显降低。pH=6~8 时,高吸水性树脂的吸液倍率较高且变化不大。因为树脂分子链中含有亲水基团—COONa,在强酸条件下,—COONa 变为—COOH,致使树脂分子链上的—COO⁻数目减少,分子间静电斥力减弱,降低了树脂网络结构的扩张,吸水倍率降低;并且原先维持树脂网络内部电中性的 Na⁺有可能游离到网络外,导致树脂网络内部离子浓度下降,渗透压下降,吸液倍率降低。在强碱条件下,外部溶液中 Na⁺的存在抑制了—COONa 的电离,促使—COO⁻数目减少,分子间静电斥力减弱,也限制树脂网络结构的扩张,其吸液倍率下降。

3 结论

采用水溶液聚合法以 CMC 为接枝共聚骨架,

AM 和 NaAMC₁₄S 为接枝单体,在引发剂作用下合成 CMC-g-P(AM-co-NaAMC₁₄S)高吸水树脂,通过红外光谱分析表明两种单体成功接枝在 CMC 上。CMC 和 NaAMC₁₄S 的加入,有效地改善了树脂的网络结构,并且 CMC 和 NaAMC₁₄S 的用量对树脂吸液性能有很大的影响,且当 w(CMC)=10%,w(NaAMC₁₄S)=0.93%时,树脂在去离子水和生理盐水中的吸液倍率最大值分别达到 1425.6 和 78.6 g/g。

树脂在不同的 pH 溶液中,表现出酸碱敏感性,在 pH=6~8 时,具有良好的吸液性能;在 30、60 和 100 °C 条件下,静置 2 h,保水率分别为 89.6%、68.6% 和 54.3%,具有较好的抗温能力;在 1000 和 12000 r/min 的转速下离心 45 min,保水率极高,分别达到 99.94% 和 73.7%,具有极强的耐压能力。

通过扫描电镜发现树脂有较好的空间网络结构,增大了树脂的比表面积,因此具有较好的吸液性能;从分子结构设计角度出发,树脂合成中选用长链耐温抗盐疏水单体 NaAMC₁₄S,通过其疏水基团的疏水缔合作用改善了树脂的网络结构,并有效地增强了树脂网络结构的强度,使得树脂具有较好的耐温和极强的抗压能力,为树脂的合成提供了新思路;树脂具有较强的吸液和抗压性能,在农业、园艺等领域有着潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Li Xiaolu (李晓璐), Bao Yan (鲍艳), Ma Jianzhong (马建中). Research advances in inorganic-organic nanocomposite superabsorbent resin[J]. *N Chem Mater* (化工新型材料), 2016, 44(2): 43-45.
- [2] Kabiri K, Omidian H, Hashemi H, *et al.* Synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: Effect of crosslinker type and concentration on porosity and absorption rate[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(7): 1341-1348.
- [3] Li J, Wang Z H, Song X J, *et al.* Research progress in water absorbent polymers for oilfield development[J]. *Petrochemical Technology*, 2011, 40(3): 334-340.
- [4] Deng Qizi (邓琦子), Wang Tian (汪天). Application and development of super absorbent polymers in soilless cultivation[J]. *Chin Agric Sci Bull* (中国农学通报), 2013, 29(13): 90-94.
- [5] Zohuriaan-Mehr M J, Kabiri K. Superabsorbent polymer materials: A review[J]. *Iran Polym J*, 2008, 17(6): 451-477.
- [6] Zohuriaan-Mehr M J, Omidian H, Doroudiani S, *et al.* Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials[J]. *J Mater Sci*, 2010, 45(21): 5711-5735.
- [7] Randolph L D, Palin W M, Bebelman S, *et al.* Ultra-fast light-curing resin composite with increased conversion and reduced monomer elution[J]. *Dent Mater*, 2014, 30(5): 594-604.
- [8] Caló E, Khutoryanskiy V V. Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products[J]. *Eur Polym J*, 2015, 65: 252-267.
- [9] Dai H, Huang H. Enhanced swelling and responsive properties of pineapple peel carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel by the introduction of carclazyte[J]. *J Agra Food Chem*, 2017, 65(3): 565-574.

(下转第 1620 页)