

分散聚合法制备吸水高分子微球

曹爱丽* 王强 王苹 曹鹏 于洁

(天津理工学院 生物与化学工程学院 天津 300191)

郭淑华

(南开大学 中心实验室 天津 300071)

摘要 本文采用分散聚合法,以乙醇/水混合溶液为分散介质,丙烯酸(AA)为单体,明胶为分散剂,经中和、引发和交联反应,合成了聚丙烯酸盐(PAANa)吸水高分子微球。经扫描电镜观测,其粒径在 $100\sim 200\mu\text{m}$,可吸去离子水 303g/g ,吸 $\text{PH}=4$ 的酸性水为 210g/g ,吸 $\text{PH}=10$ 的碱性水为 245g/g 。并讨论了分散介质、交联剂与分散剂用量及丙烯酸中和度等因素对吸水率的影响。

关键词 分散聚合 丙烯酸 乙醇 明胶 吸水高分子微球

Water-absorbent Polymer Particle Prepared By Dispersing Polymerization Method

Cao Aili, Wang Qiang, Wang Ping, Cao Peng, Yu Jie

(Biological and Chemical Engineering College, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

Guo Shuhua

(Central Research Lab, NanKai University, Tianjin 300071)

Abstract In this paper, the water-absorbent high polymer particle of PAA Na was synthesized by dispersing polymerization method. Ethanol /water was used as dispersion medium, acrylic acid as monomer and gelatin as dispersion agent. After the neutralization, initiation and crosslinking reaction, the sodium salt of polyacrylic acid was obtained. The particles ball of the product was observed through scanning electronic microscope having the diameter of $100\sim 200\mu\text{m}$. The product can absorb deionized water 303g/g , water with $\text{pH}4$ 210g/g and water with $\text{pH}10$ 245g/g , respectively. The absorbed water ratio effect through dispersion medium, the dosage of crosslinking agent and dispersion agent were also discussed.

Key words Dispersion polymerization, Acrylic acid, Ethanol, Gelatin, Water-absorbent high polymer particle

迄今为止,国内外围绕高吸水性树脂的合成及应用进行了广泛深入的研究,以丙烯酸单体为原料制备吸水高分子,主要有以下方法:一是使用有机溶剂(如烷烃或环烷烃)进行反相乳液聚合及反相悬浮聚合,自由基分别在胶束和单体液滴中进行链引发、链增长和链终止等基元反应;另一种是采用本体聚合和水溶液聚合。前者合成方法要使用大量的有机溶剂,因此对油

曹爱丽 女, 60 岁, 教授, 从事功能高分子膨胀材料的研究及高分子专业教学。

天津市科委重点攻关项目(003104811)

2001-10-15 收稿, 2002-01-20 修回

性物质的回收、去除等都涉及环境保护诸多问题,后者虽未用有机溶剂,但产品后处理较为复杂^[1]。

近 20 年来,用分散聚合法研制的高性能聚合物微球已成为国内外学者致力于研究的一个热点。单分散、大粒径(即微米级)具有不同聚合物分子量,不同颗粒形态和表面特征的聚合物微球已经应用到许多科学领域,成为不可缺少的材料^[2~4]。分散聚合是一种特殊类型的沉淀聚合,反应前为均相体系,而当生成的聚合物达到临界链长后,即从介质中以微球状沉析出来,并借助于分散剂稳定的分散在介质中,其产物经过滤或沉析可直接进行应用,后处理极为简便。本文采用水溶性单体丙烯酸(AA)为原料,明胶为分散剂,乙醇/水为介质,进行分散聚合,制成单分散吸水高分子微球,粒径在 100 μm 左右,可直接开发应用,其制备方法经查阅国内外文献尚未见有报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸、乙醇(AR,天津市化学试剂二厂);明胶(生化试剂 天津化学试剂研究所);*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(双 AM,CP,天津市东方化工厂);过硫酸铵、氢氧化钠(AR,天津市天大化工实验厂);Magna 560 型红外光谱仪(Nicolet 公司);日立 X-650 扫描电镜。

1.2 单分散吸水高分子微球的制备

将 0.5g 明胶加入 30mL 水倒入四口瓶中升温溶解;将 20% NaOH 水溶液缓慢倒入 21mL 丙烯酸单体中,并与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、双 AM 混合均匀后倒入四口瓶内,在搅拌下再缓慢加入适量 50(vol)%的乙醇,升温至 $65\pm 1^\circ\text{C}$,反应 5h,终止反应,过滤即得微球状产品。

1.3 吸水性能测试

准确称取 0.5g 吸水树脂加入 1000mL 去离子水,(或自来水、酸性水、碱性水等)静置 0.5h,用铜网筛过滤并称量滤出液体,由以下公式计算其吸水率。

$$\text{吸水率(g/g)} = \frac{\text{加入总液体量} - \text{滤出液体量}}{\text{树脂重量}} \times 100\%$$

1.4 产品表征

对产品进行了扫描电镜观测和红外光谱分析,以确认所制得产品的外观形态、微球大小和化学组成。

2 结果与讨论

2.1 分散介质的影响

分散介质应是分散剂和单体的良溶剂,是聚合产物的非良溶剂,对聚合行为将有很大的影响。本实验采用乙醇/水按一定比例配置的溶液作为分散介质,实验证明,随着分散介质中乙醇用量的增多,聚合物微球直径变大,吸水率有一峰值出现(见图 1)。当醇水比过小时,其聚合类似于溶液聚合,得不到聚合物微球;当醇水比过大时,其聚合又近似于沉淀聚合,由于易发生单基终止,分子量下降,吸水率较低;当醇水比为 1:1 时可得到较理想的单分散聚合物微球,

且吸水率也达到较高值, 从微观结构分析, 其大分子必然有效地形成了三维网络结构。

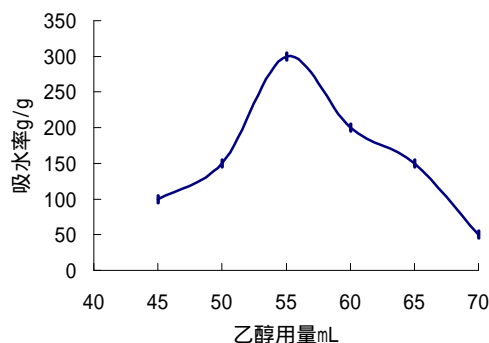


图1 乙醇用量与吸水率的关系

Fig.1 Relationship between amount of ethanol and water-absorbing ratio

2.2 交联剂用量的影响

本实验选用 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (双 AM) 为交联剂, 实验证明, 双 AM 用量过小 ($< 2(\text{wt}\%)$) 时, 产品为透明溶于水物质, 吸水率极低, 当其用量过大 ($> 5(\text{wt}\%)$) 时, 聚合体系出现粘结的块状物, 得不到单分散微球, 吸水率也很低。这是因为交联剂用量高时, 大分子交联点增多, 网链变短, 网格空间变小, 限制了自身吸水的能力, 由图 2 可知交联剂最佳用量为单体 $3.1(\text{wt}\%)$ 时, 吸水性能最好。

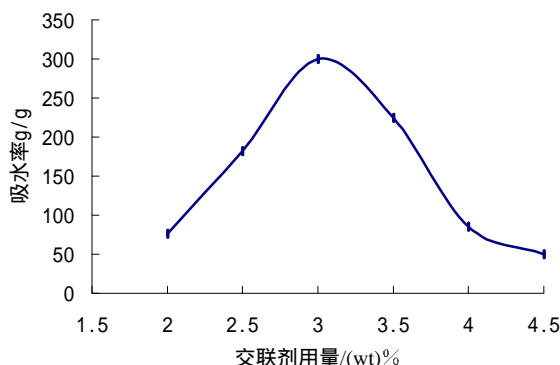


图2 交联剂用量与吸水率的关系

Fig.2 Relationship between amount of cross-linking agent and water-absorbing ratio

2.3 丙烯酸中和度的影响

由图 3 可知, PAANa 微球的吸水率, 随丙烯酸中和度的增加而提高, 出现峰值后又降低, 中和度在 75% 时, 吸水率最高。当中和度较低时, 会产生酸酐副交联, 聚合速率虽快, 但聚合物分子量小, 并且大分子链上的 $-\text{COOH}$ 电离程度低, 分子链及其网络在吸水时呈收缩状态, 产生的渗透压和亲和力均小, 故吸水率低。随中和度的提高, 分子链上电离的 $-\text{COO}^-$ 基团增加, 由于其相互排斥作用, 分子链伸展, 网络舒张, 与此同时产生的渗透压及亲和力均增大, 因而吸水率上升。但中和度过高时, 网络结构上离子浓度较大, 与其离子键合的水分子由于在

空间有一定取向, 其氢键及羧基的综合效应又限制了链的自由运动, 致使大分子三维网络贮水能力下降, 吸水率又随之减小。

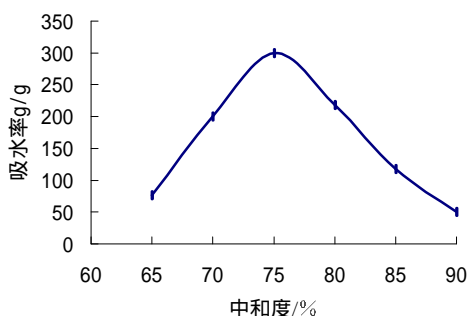


图3 中和度与吸水率的关系

Fig.3 Relationship between neutralization degree and water-absorbing ratio

2.4 分散剂的选择及用量的影响

本实验选用了羧甲基纤维素、聚乙烯醇及明胶作为分散剂, 实验证明前两种分散效果不好, 反应体系易结成大块, 使用明胶达到了预期的效果。分散剂用量存在一个临界值, 小于这个临界值, 体系将失去稳定性, 呈凝胶状; 随着明胶用量的增加, 使其有效的吸附于微球表面, 提高了稳定能力, 除此之外, 介质粘度也随之增大, 致使粒子间相互碰撞的阻力提高, 故微球直径变小, 单分散性较好, 体系中凝胶块状物明显减少, 当用量达到 0.5g 时微球粒径均匀细小。实验证明若再加大用量, 粒径无明显变化, 如表 1 所示。

表 1 分散剂用量对微粒的影响
Tab.1 Effects of dispersion agent amount for Particle

分散剂用量/g	0	0.4	0.5	0.6
微粒所呈状态	反应体系呈凝胶状	微粒偏大, 大小不均匀	微粒稍小, 大小较均匀	微粒大小无变化, 较均匀

2.5 正交实验结果分析

本实验考察了分散介质, 交联剂与引发剂用量及丙烯酸中和度等四个因素 (设因素之间无交互作用), 并由经验分别确定了三个不同的水平, 见表 2。对实验结果进行了分析, 较好的分散聚合条件是实验 2, 吸水率可达 303g/g; 并据极差 R_j 可知, 四个影响因素排列的顺序依次为: 分散介质, 交联剂用量, 中和度和引发剂用量。无论在实验室进行研制还是实际生产控制好醇/水比及交联剂用量都是至关重要的。

表 2 正交实验表
Tab.2 Orthogonal Test Table

因素 实验号	A 引发剂用量/g	B 中和度/%	C 乙醇用量/mL	D 交联剂用量/g	实验指标 吸水率/(g/g)
1	0.5	70	50	0.6	156
2	0.5	75	55	0.7	303
3	0.5	80	60	0.8	189
4	0.6	70	55	0.8	125
5	0.6	75	60	0.6	256

6	0.6	80	50	0.7	142
7	0.7	70	60	0.7	213
8	0.7	75	50	0.8	131
9	0.7	80	55	0.6	166
ΣX_{1j}	648	494	429	578	
ΣX_{2j}	523	690	594	658	
ΣX_{3j}	510	497	658	445	
I_j	216	165	143	193	
II_j	174	230	198	219	
III_j	170	166	219	148	
R_j	46	66	76	71	

2.6 红外光谱分析及扫描电镜 (SEM) 观测

由 PAANa 红外光谱分析, 3434.8cm^{-1} 波数处的峰较宽, 是羟基吸收峰; 2952.7cm^{-1} 波数处的峰是碳氢单键, 说明产物有碳链, 1724.4cm^{-1} 为羰基收缩振动峰; 1574.2cm^{-1} 为碳氢键的弯曲振动峰。产品经日立 X-650 扫描电镜检测, 可清晰观察到研究的 PAANa 吸水高分子微球, 其粒径在 $100\sim 200\mu\text{m}$, 并呈单个分散状态。个别粒子表面附有破碎的片状物。见图 4。

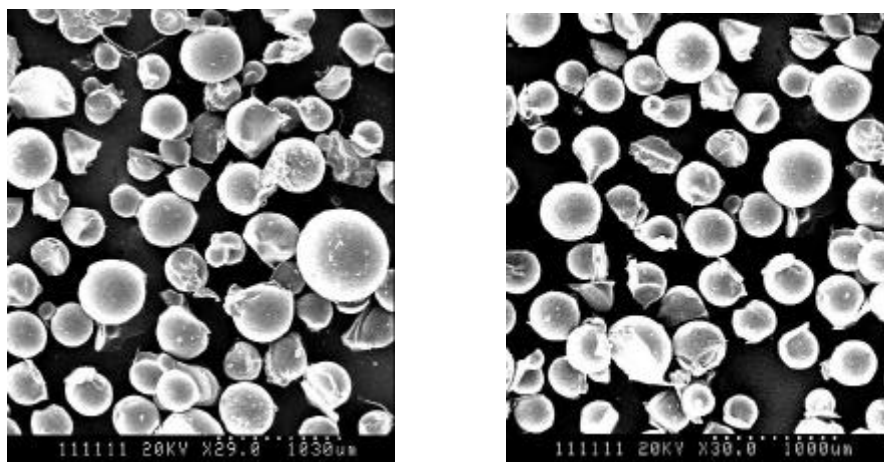


图 4 吸水高分子微球的 SEM 图像

Fig.4 SEM photography of Water-absorbent Polymer Particle

3 结论

以丙烯酸为原料通过分散聚合法可制备单分散吸水高分子微球, 分散介质为 50(vol)% 乙醇, 交联剂用量为 3.1%, 引发剂用量为 2.3%, 分散剂用量为 2.4% (均为单体重), 中和度为 75%, 生成物产率可达 90% 以上, 乙醇可回收利用, 吸水率在 300 倍左右, 其合成方法简便, 有实用价值。

参考文献

- [1] 邹新禧, 超强吸水剂. 北京: 化学工业出版社, 1991, 148~163.
- [2] Barrett K E J (Ed). Dispersion Polymerization in Organic Media. New York: Interscience, 1975.
- [3] Croucher M D, Winnik M A. NATO ASI SER, Ser E(Future Dir Polym Colloid), 1987, 138:209.
- [4] Shen S, Sudol E D, El-Aasser M S. J. Polym. Sci., Part-A. Polym. Chem. Ed., 1993, 31:1393.