

交联剂分子量对高吸水性树脂性能的影响*

孙民伟 张 健 高彦芳 谢续明**

(清华大学化学工程系高分子研究所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 通过丙烯酰氯对聚乙二醇的封端反应合成了一系列分子量不同、结构类似的交联剂——聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA),并用于聚丙烯酸高吸水性树脂的制备.运用 FTIR 对 PEGDA 进行了分析.吸水性能实验结果表明,交联剂的分子量越大,则高吸水性树脂的吸水倍率越高,吸水速率越大,而相对吸水速率降低.同时,PEGDA 与常用的交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酸酰胺(MBA)相比,前者制备的高吸水性树脂的吸水倍率远高于后者;线型可溶性聚合物及残留单体的含量,前者也低于后者.

关键词 聚乙二醇二丙烯酸酯,高吸水性树脂,聚丙烯酸,交联剂,吸水倍率

高吸水性树脂是一种能吸收自重几百倍甚至上千倍水分的功能高分子材料,其吸水性和保水性能十分优良,因此已被广泛应用于农业、园林、卫生、医药和建筑等行业^[1-4].随着高吸水性树脂的迅猛发展,以丙烯酸及其盐为主要原料合成的高吸水性树脂,原料丰富易得,制备简单,吸水性能较好,应用最为广泛^[5].

高吸水性树脂的制备中,除少部分通过自交联(如 2-乙烯基吡咯烷酮与甲基丙烯酸- β -羟乙酯的辐射共聚^[6],部分中和丙烯酸的自交联^[7])外,绝大部分是通过交联剂化学交联获得三维空间网络结构.与单体相比,交联剂的用量很少,很多时候甚至可忽略,但在高吸水性树脂制备中,具有无法替代的作用.自由基聚合中,大多使用 *N,N'*-亚甲基双丙烯酸酰胺(MBA)作交联剂,MBA 的分子链短,反应活性很高,大多消耗在反应初期,而在反应后期难以形成交联结构,因此,产物结构不均匀,含有大量的线型可溶性聚合物,影响产物的性能^[8].近年来,一些新的交联剂陆续出现,如三丙烯酸-(丙基)三甲酯,虽然含有 3 个乙烯基,但只要有一个双键参与反应,另两个乙烯基的反应活性就大大降低,甚至第 3 个双键根本不可能反应,而且它在水中的溶解性差,对交联反应难以控制^[9];分子链较长的烯丙基封端的聚乙二醇也存在溶解性问题^[10];大分子交联剂烯丙基葡聚糖制备的聚丙烯酸钠,出现反常膨胀^[11];正丁氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯作为交联剂可以提高吸水树脂的耐盐性和加压保水性^[12].蒋笃孝等合成了聚

乙二醇双马来酸酯、三缩四乙二醇双马来酸酯、癸二醇双马来酸酯、四亚乙基五胺双马来酰胺等一系列交联剂,发现交联剂亲水性强则吸水树脂的平衡吸水率高^[13].由上可见,交联剂对高吸水性树脂的结构和性能有巨大影响.本课题组对于交联剂分子结构以及网络结构对高吸水性树脂性能的影响开展了一定的研究^[14].本研究合成了一系列分子量不同的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)交联剂,并用于聚丙烯酸高吸水性树脂的制备,考察交联剂的分子量效应对吸水树脂性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

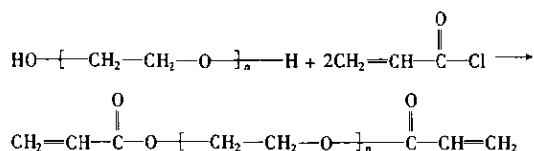
丙烯酸(AA)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酸酰胺(MBA)及聚乙二醇(PEG,用氯化钙干燥),均为化学纯;氢氧化钠、过硫酸铵、三氯化磷、无水甲醇、乙二醇和无水氯化钙等,均为分析纯.前述药品均来自北京益利精细化学品有限公司和北京化工厂.

1.2 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)的合成

首先按文献[15]的方法合成丙烯酰氯(AC),然后向带有搅拌和回流装置的三口烧瓶中按摩尔比为 2.4:1 加入 AC 和 PEG(或 EG),通氮气,搅拌.设定温度下反应一定时间后,将产物在真空条件下抽提除去过量的 AC 和生成的 HCl.分别用 EG、分子量为 200、400、600、1000 的 PEG 与 AC 反应,见 Scheme 1.产物需低温保存,分别记为 EGDA、PEGDA200、PEGDA400、PEGDA600、

* 2003-07-21 收稿,2003-09-10 修稿;国家自然科学基金重点基金资助项目(基金号 10334020);** 通讯联系人

PEGDA1000.



Scheme 1 The synthesis route of PEGDA

1.3 吸水树脂的制备

在烧杯中加入去离子水和 AA, 然后在冰水浴中用 50% 氢氧化钠水溶液进行中和, 依次加入交联剂及引发剂过硫酸铵, 搅拌均匀, 通氮气排空后密闭, 恒温反应, 反应结束后取出产物, 用去离子水充分溶胀, 冲洗纯化后, 干燥备用.

1.4 性能测定

1.4.1 平衡吸水倍率的测定^[16,17] 准确称取 0.1 g 左右的吸水树脂干粉 w_1 , 放入过量的去离子水中浸泡 24 h, 达到平衡溶胀后用 200 目的筛子过滤, 称重 w_2 .

$$\text{平衡吸水倍率 } Q_{\infty}(\text{g/g}) = \frac{w_2}{w_1}$$

1.4.2 吸水速率的测定^[7] 称取 0.05 g 左右的吸水树脂干粉 (粒径 100 目以下), 置于去离子水中, 30 s 时迅速用 200 目筛子过滤, 对吸水后的树脂称重; 再置入去离子水中, 以后每隔 1 min 按上述方法测一次.

1.5 交联剂对聚合影响的测定

1.5.1 残留单体含量 称取小颗粒干胶 m_1 g (0.1 g 左右), 在去离子水中充分溶胀后, 在筛网上用去离子水冲洗 2 min, 再将冲洗后的凝胶置于烘箱中烘干, 95℃ 烘 16 h. 再次称重 m_2 .

$$\text{残留单体的含量 } m(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

1.5.2 可溶聚合物含量 称取小颗粒干胶 p_1 g (0.1 g 左右), 装入 120 目的袋子中, 放入索氏提取器内, 用 20% 甲醇水溶液提取 24 h^[12], 95℃ 烘 16 h, 再次称重 p_2 .

$$\text{可聚合物的含量 } d(\%) = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \times 100 - m$$

2 结果与讨论

2.1 交联剂的 FTIR 测定

由图 1 发现, 反应后 3500 cm^{-1} 左右的羟基吸收峰几乎消失, 可以说明 PEG 中的羟基已经和丙烯酸氯反应, 且转化率很高; 在 1730 cm^{-1} 处出现

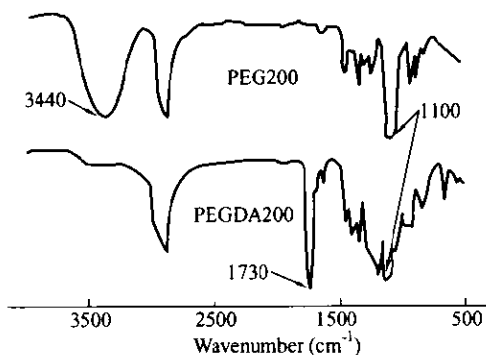


Fig. 1 The FT-IR spectra of PEG200 and PEGDA200

尖锐的强吸收峰, 不同于丙烯酸氯的 1760 cm^{-1} 左右的较宽的吸收峰, 进一步证明了上述结论, 同时也表明产物中不含丙烯酸氯; 在 930 cm^{-1} 左右未出现 C—Cl 的强吸收峰, 也说明了产物中不含有丙烯酸氯. 1100 cm^{-1} 左右的 C—O 振动的强吸收峰没有受到破坏, 说明反应过程中没有破坏聚乙二醇的链内部结构, 反应只发生在其链端.

2.2 高吸水性树脂的性能

2.2.1 平衡吸水倍率 分别用 EGDA 和 PEGDA 等 5 种交联剂, 改变其加入量, 合成高吸水性树脂, 测得的平衡吸水倍率的结果如图 2 所示.

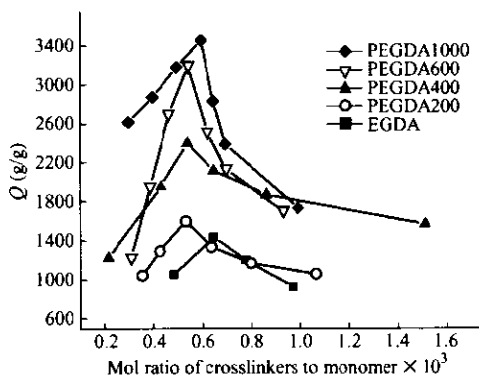


Fig. 2 The relationships of the mol ratio of the crosslinkers to monomer and the equilibrium swelling ratio of the corresponding superabsorbents

在图 2 中, 从单条曲线可以看出, 对于同一交联剂, 高吸水性树脂的平衡吸水倍率先是随着交联剂用量的增大而线性增大, 存在一个最大值. 随后随着交联剂用量的继续增大而减小. 这些和以往文献中提到的交联剂添加量对平衡吸水倍率的影响规律是一致的. 因为交联剂用量过少, 过低的交联度无法形成有效交联网络; 交联剂用量过多, 则交联度过高, 有效链段长度变小, 空间网格变

小,吸水倍率下降.

分别用 EGDA、PEGDA200、PEGDA400、PEGDA600、PEGDA1000 作交联剂达到极大平衡吸水倍率时,交联剂的用量(与单体的摩尔比)分别为 0.64×10^{-3} 、 0.53×10^{-3} 、 0.54×10^{-3} 、 0.54×10^{-3} 、 0.59×10^{-3} . 如果交联剂全部有效反应的话,可以用下式来简单估算达到最大平衡吸水倍率时交联网络的有效链平均结构单元数分别为 1562、1886、1852、1852、1695 个.也就是说达到最大平衡吸水倍率时,随着交联剂链长的增大,有效链段长度先增大,然后趋于稳定.

$$\overline{N}_c = \frac{1}{c}$$

其中 $\overline{N}_c$ 表示有效链平均结构单元数, c 表示交联剂的用量(与单体的摩尔比).

比较图 2 中的五条曲线,可以看到随着交联剂的分子量增大,所合成的高吸水性树脂的最大平衡吸水倍率大大地提高,从 1440 倍增加到了 3460 倍.将最大平衡吸水倍率对交联剂分子量作图,可以更清楚地看到该变化,结果如图 3.



Fig. 4 Scheme of the effect of mol-weight of crosslinkers in the equilibrium swelling state

由于充分溶胀时,有效链链段近似为伸直链,这样,不妨以图 4 所示的网眼面积为横坐标对最大平衡吸水倍率作图,见图 5,曲线上从左到右的五个点分别以 EGDA、PEGDA200、PEGDA400、PEGDA600、PEGDA1000 为交联剂.由该图可知,交联网络的网眼大小对于吸水性能起着很大的作用,最大平衡吸水倍率随着网眼的增大迅速增长.但是这种增长不是无限的,当交联剂链长增长到一定程度,网格已经相当大,此时交联网络中的聚电解质浓度很低,吸水的驱动力——渗透压不足以驱动进一步的吸水,体系处于动态平衡中.这样就不难理解以 PEGDA1000 做交联剂时增长变缓了.

2.2.2 吸水速率 固定每种交联剂的添加量与单体的摩尔比为 0.55×10^{-3} ,合成高吸水性树脂,作吸水速率的测试,结果如图 6.如果以吸水饱和率为纵坐标作图,见图 7.吸水饱和率是指吸水倍率与平衡吸水倍率之间的比值.

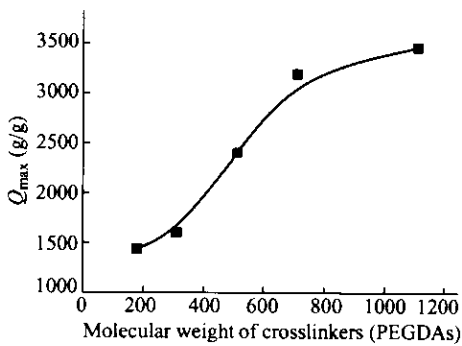


Fig. 3 Variation of absorbency with molecular weight of crosslinkers in deionized water

图 3 中为单调上升曲线,即最大平衡吸水倍率随着交联剂的分子量增大而提高.由于交联剂的化学结构类似,而且起交联作用的双键之间间隔的化学键较多,可以认为具有相似的反应活性;同时通过上面的计算可知交联网络的有效链段的平均长度也相差无几,那么决定最大平衡吸水倍率变化的因素只能是交联剂的分子量.交联剂的分子量增大,其分子链变长,必然增大交联网络中包含交联剂部分的尺寸,从而增大网格尺寸,容纳更多的水来获得较高的吸水倍率,见图 4.

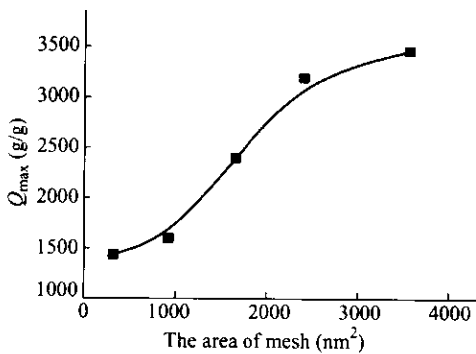


Fig. 5 The relationship of the area of mesh and the equilibrium swelling ratio of the superabsorbents

从图 6 可以发现,吸水树脂的吸水过程都是先快速吸水增长,然后逐渐减速直到达到平衡吸水;交联剂分子链越长,则吸水越快.而图 7 显示交联剂分子链越长,则达到平衡吸水倍率越慢.

这一现象可以从吸水机理上来解释^[18-20],吸水过程最初以亲水基团离子化的过程为主,即极性的亲水基团的表层上通过配位键或氢键与水分

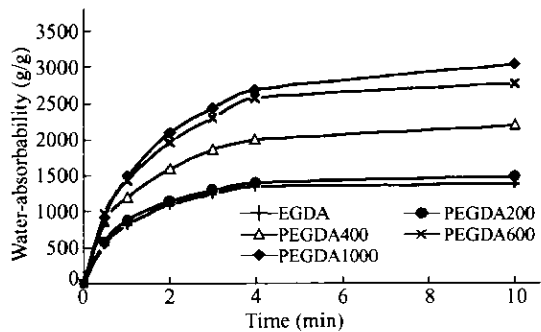


Fig. 6 The water-swelling rate of the resins

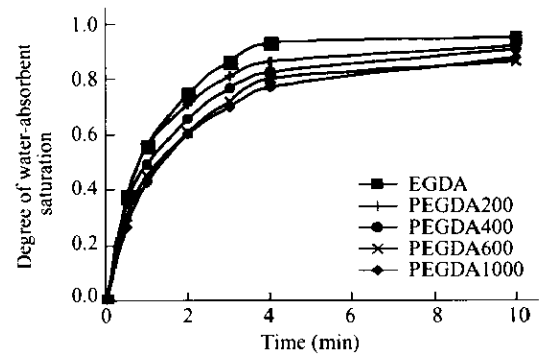


Fig. 7 The relationship of time and degree of water-absorbent saturation of the resins crosslinked by different crosslinkers

子结合形成水合水层,外层水分子再通过氢键与内层的水结合形成结合水层.随着高分子电解质离子化,相邻的负离子间同性相斥,同时大量的自由水在渗透压的驱动下,快速进入吸水树脂的空间网络中.此时的吸水速率就由渗透压大小和链段的伸展速度所决定.由于吸水的驱动力——渗透压与吸水倍率成反比,所以吸水为减速过程,同时吸水倍率较高的必然达到平衡较慢.另一方面,若要达到相同的吸水倍率,交联网格大的其链段伸展速度必然比交联网格小的快,所以交联剂分

子链越长,则吸水越快.

2.3 交联剂的活性比较

MBA 是一种常用的交联剂,其反应活性高于单体.而 PEGDA 系列交联剂不仅改变了交联剂的分子量,还降低了交联剂的活性.

分别在反应中加入 0.1×10^{-3} mol *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺和 0.1×10^{-3} mol PEGDA1000,合成高吸水性树脂.测试结果见表 1.可以看出用本实验合成的交联剂之后,单体反应更加完全,并且交联也更加完全了.从分子结构来看,MBA 的反应活性比聚乙二醇双丙烯酸酯高.因为 MBA 中的酰胺基排斥电子的程度比 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OCCH}=\text{CH}_2$ 中的酯基的排斥电子的程度强,这样前者的双键上的电子云密度比后者大,更容易发生亲电反应.

Table 1 The comparison of the reaction degree of monomer crosslinked by different crosslinkers

Croselinker	Q_{eq} (g/g)	Content of residual monomers(%)	Content of dissoluble polymers(%)
MBA	516	3.4	8.9
PEGDA1000	3460	1.5	4.9

如果交联剂活性很高,则交联速率高,交联剂主要消耗在反应初期,导致反应后期无法有效地交联,部分单体无法聚合到交联网络中去,产物不均匀,有大量的线性分子存在,而这些线性聚合物溶于水,无法吸水,这样必然导致产品性能的下降.同时交联链的末端有较长的柔性链,可能会包覆树脂影响吸水性能.而活性较低的交联剂,交联剂消耗减慢,交联速率较慢,这样就可以得到比较均匀的交联产物,其吸水性能也就会有较大的提高.

REFERENCES

1 Morioka K, Nakahigashi S. Refrigeration, 1992, 618: 39 ~ 43
2 Dusek K. Adv in Polym Sci, 1993, 109: 110 ~ 115
3 Buchholz F L. Modern Superabsorbent Polymer Technology. New York: Academic Press, 1998. 209 ~ 221
4 Huttermann A, Zommodi M, Reise K. Soil & Tillage Research, 1999, 50(3 ~ 4): 295 ~ 298
5 Lin Runxiong(林润雄), Wang Jiwei(王基伟). Polymer Bulletin(高分子通报), 2000, (6): 85 ~ 93
6 Davis T P, Huglin M B. Macromolecules, 1989, 22: 2824 ~ 2829
7 Feng J H, Meng P Q. J Mater Sci, 2001, 36(3): 731 ~ 738
8 Smith P B, Cutie S S, Henton D E, Powell C, Kosman J, Howell B A. J Polym Sci A: Polym Chem 1997, 35: 799 ~ 806
9 Yin Y L, Prod'homme R K, Stanley F W. Polyelectrolyte Gels. Washington DC: Am Chem Soc, 1990. 1 ~ 23
10 Arriola D J, Cutie S S, Henton D E, Powell C, Smith P B. J Appl Polym Sci, 1997, 63(4): 439 ~ 451
11 Torok G, Lebedev V T, Cser L, Buyanov A L, Revelskaya L G. Physica B, 2000, 276 ~ 278: 398 ~ 399

- 12 Yi Guobin(易国斌), Cui Yingde(崔英德), Liao Liewen(廖列文), Guo Jianwei(郭建维). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2001, (6): 43 ~ 45
- 13 Jiang Duxiao(蒋笃孝), Song Lingying(宋龄瑛). Chemistry and Adhesion(化学与粘合), 1999, (3): 115 ~ 117
- 14 Zhang Jian, Sun Minwei, Zhang Le, Xie Xuming. J Appl Polym Sci, 2003, (7): 1851 ~ 1856
- 15 Zeng She(曾舍), Yu Yunfeng(于云峰), Liang Yao(梁遥). Paint and Coatings Industry(涂料工业), 1996, (2): 20 ~ 24
- 16 He Peixin(何培新), Xiao Weidong(肖卫东), Huang He(黄鹤). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15 (6): 65 ~ 68
- 17 Lee Wen-fu, Huang Yu-lin. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 1749 ~ 1759
- 18 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ Press, 1953. Chap. 13, 541 ~ 593
- 19 Tanaka T, Nishio I, Sun S T. Science, 1982, 218: 467 ~ 469
- 20 Liu Tingdong(刘廷栋), Liu Jing(刘京). Polymer Bulletin(高分子通报), 1994, (3): 181 ~ 185

THE EFFECT OF CROSSLINKERS ON SUPERABSORBENTS

SUN Minwei, ZHANG Jian, GAO Yanfang, XIE Xuming

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A series of crosslinkers (polyethylene glycol diacrylate, PEGDA) with different molecular weights were synthesized through end-capping of PEG by acryloyl chloride. The structures of the PEGDAs were characterized by FTIR. The water-absorbency of sodium polyacrylate crosslinked with PEGDAs was determined. In the experiments of water-swelling in deionized water, it was revealed that when the molecular weight of the crosslinker increased, the maximum of equilibrium water-absorbability of the synthesized superabsorbents was enhanced and the rate of water-swelling increased too, but the relative rate of water-swelling decreased. The relationship between the network structure of the superabsorbents and the water-absorbency was also discussed. Comparing PEGDA and MBA, the superabsorbents crosslinked with the former had much stronger water-absorbability, fewer residual monomers and less dissoluble linear polymers than the one crosslinked with the latter.

Key words PEGDA, Superabsorbent, Sodium polyacrylate, Crosslinker, Water-absorbability