

·研究简报·

含膨润土的部分水解交联聚丙烯酰胺 高吸水性树脂的研究*

季鸿渐 潘振远 张万喜 车吉泰 杨毓华 张伯兰

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码, 130022)

关键词:聚丙烯酰胺、高吸水性材料、吸水倍数

高吸水性树脂是近年来迅速发展起来的一类新型功能高分子材料^[1-6], 其应用十分广泛. 但该类材料尚需急待解决三大问题, 即降低成本, 提高吸水后凝胶强度, 提高凝胶耐盐性. 后者已有文献报道^[7,8], 而前两个问题还没有得以解决. 作者于1978年曾用丙烯酰胺(AM)和甲叉基双丙烯酰胺碱水溶液共聚交联, 水解、造粒、烘干、粉碎, 研制出吸水膨胀倍数达1600倍的高吸水材料. 此后进行了应用研究, 取得了多方面的应用效果. 本工作试图通过在聚合时添加大量膨润土来提高它的吸水凝胶强度并降低成本, 至今类似报道较少.

1. 原料和试剂

AM: 30%的水溶液, 杂质含量为: 丙烯腈0.21%, 铜离子0.12 ppm, 铁离子0.11 ppm, β -羟基丙腈560 ppm. 实验中所使用的交联剂和引发剂过硫酸盐均为化学纯. 膨润土: 辽宁黑山膨润土厂产, 钠基, 过200目筛.

2. 聚合及后处理

首先将膨润土投入盛AM水溶液的烧杯中, 搅拌分散好后, 加入交联剂和引发剂. 待搅拌混合均匀, 再加入碱水溶液, 即配成待聚合溶液. 将该溶液转移至外有铁皮成型盒的塑料袋中, 密封塑料袋, 将其置于40℃的水浴中聚合, 然后在80℃下水解. 将聚合物切片造粒, 烘干, 冷却后用粉碎机粉碎, 过筛分级.

3. 吸水倍数的测定

称取干燥的聚合物0.5克放入烧杯中, 加足够量的蒸馏水, 在一定温度下放置足够时间, 用80目不锈钢筛网滤去过剩的水, 称重. 利用减重法求得已吸水的吸水材料膨胀体重量. 该重量与原称产品重量之比, 即为吸水倍数.

4. 吸水凝胶强度的测定

使用Instron-1121材料试验机和电子天平, 采用挤压透过40目筛网及称重法测定, 以抗压能(J/Kg)表征, 误差 $\pm 2\%$.

5. 吸水凝胶形态结构的观察

* 1991年11月11日收到; 1993年4月15日修改完毕

使用日立公司-570型扫描电子显微镜及其冷冻系统,将吸水后凝胶切成约 $5 \times 5 \times 5$

(mm)小块,用液氮快速冷冻,并转入 -120°C 以下冷冻样品室,然后使样品温度缓缓上升,样品表面冰晶升华后,立即观察样品形态结构。

6. 交联剂浓度对高吸水性树脂吸水倍数的影响

图1示出了含有膨润土的交联聚丙烯酰胺水解体(以下统称聚合物)吸水倍数与交联剂浓度间的关系。

由图1可见,当交联剂浓度大于 0.02% ,聚合物的吸水倍数随交联剂的浓度的增大而成反比例函数形式减少。这是因为,随着交联剂浓度增大,聚合物网状结构中的交联点增多,交联密度增大,立体网格变小,所以吸水膨胀倍数降低。当交联剂

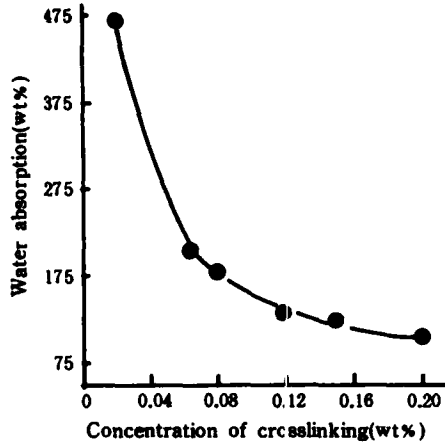


Fig. 1 The relationship between water absorption and crosslinking reagent

浓度小于 0.02% 时,不能使聚合物形成较完整的立体网状结构,宏观上呈现半溶状态,无法测定其吸水量。

温品^[2]曾引用下式,从理论上说明高吸水性材料吸水能力的依赖关系。

$$Q^{5/3} = [(i/2VuS^{1/2})^2 + (1/2 - x_1)/V_1] / (v_e/V_0)$$

式中 Q 为吸水能力, v_e/V_0 为交联密度, $(1/2 - x_1)/V_1$ 表示聚合物的亲水性, $i/2Vu$ 表示固定电苛密度, S 代表外部溶液中电解质的离子强度。

交联剂用量的增加,也就是 v_e/V_0 值增大,吸水倍数下降。本聚合物的实验结果,与上述关系式相符合。

7. 聚合条件对聚合物吸水倍数的影响

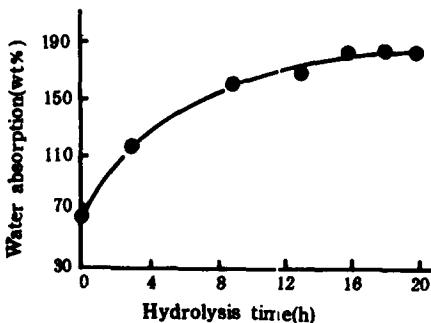


Fig. 2 The relationship between water absorption and hydrolysis time

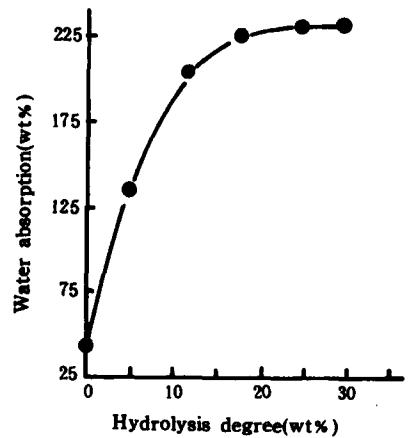


Fig. 3 The relationship between water absorption and hydrolysis degree of polymer
Content of bentonite: 150%

图2-4分别显示出了聚合物水解时间、聚合物水解度以及单体浓度与聚合物吸水倍数间的关系。

由图可见,本聚合物的吸水倍数,在一定范围内,随水解时间、水解度的增加而增大,相反,随单体浓度的增加,其吸水倍数下降。

8. 水中盐、碱的存在对聚合物吸水倍数的影响

采用不同浓度的 CaCl_2 水溶液和 NaOH 水溶液分别做了本聚合物的吸水膨胀试验。结果表明,水溶液中含有电解质,即减小膨胀倍数,而且随含量增多其影响愈加严重,这与其它高吸水性树脂^[1-6]及前述吸水能力的依赖关系是一致的。含有同样重量百分浓度的 CaCl_2 水溶液和 NaOH 水溶液,前者对膨胀倍数的影响大于后者。其原因不仅是由于前者的离子强度比后者大,更重要的是,当 Ca^{++} 进入吸水材料中,与吸水材料中的固有电荷-羧酸根离子形成了电离度很小的羧酸钙,使高吸水材料中的固有电荷显著减小所致。

9. 膨润土的添加量与聚合物吸水倍数和吸水凝胶强度间的关系

吸水倍数与膨润土加量(相对聚合体系中单体重量的百分数)的关系,详见图5。

由图5可见,聚合物的吸水倍数,随膨润土加量增多而降低。而添加不同量膨润土的聚合物,利用限量水,使其吸水倍数相同时,聚合物吸水凝胶的强度却随膨润土加量的增大而提高。但当膨润土加量超过~170%时,其凝胶强度又随加量增大而开始下降。这是由于膨润土加量过大,丙烯酰胺比例相对减小,加之膨润土空间阻碍,使聚合物的交联密度降低所致,详见表1。

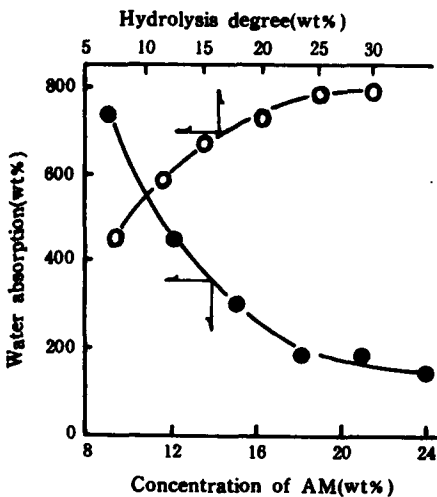


Fig. 4 The relationship between water absorption and AM concentration and hydrolysis degree of polymer

- - AM concentration
- - hydrolysis degree of AM (Content of bentonite: 90%)

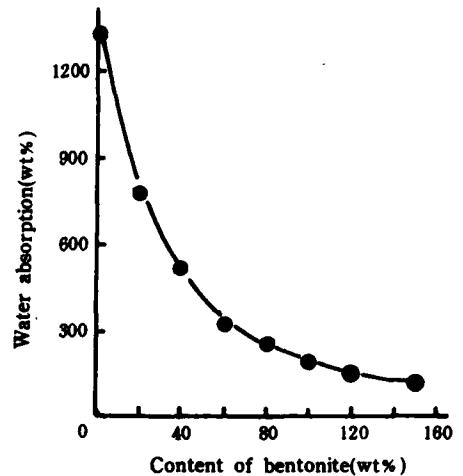


Fig. 5 The relationship between water absorption and content of bentonite

Tab. 1 The relationship between content of bentonite and compressive energy

Bentonite/AM (%)	Bentonite content of polymer (wt%)	Compressive energy when water absorption is 50 (J/Kg)
0	0	9.8
60	37.5	27.3
80	44.4	30.0
100	50.0	32.5
120	54.6	34.5
150	60.0	37.3
160	61.5	38.9
170	63.0	41.1
180	64.3	39.6
190	65.5	38.0
200	66.7	36.2

由表1可见,如吸水倍数为50倍时,添加170%的膨润土,可使聚合物吸水后的强度增至未添加膨润土的4倍.这一结果有重要的意义,添加膨润土不仅能显著地增加了聚合物吸水凝胶的强度,而且大大降低了产品的成本.

10. 添加膨润土提高吸水凝胶强度的机理和意义

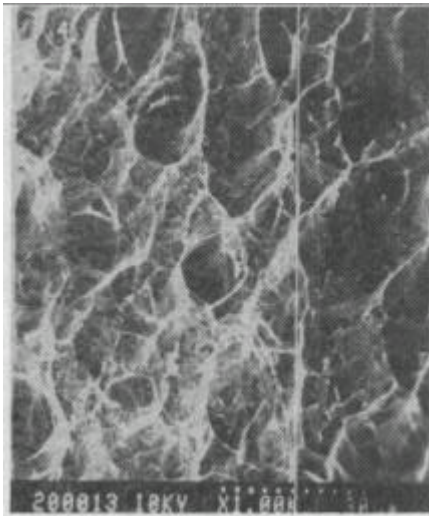


Fig. 6 SEM photograph of the gel of crosslinked polyacrylamide containing 100% bentonite

众所周知,国内外到目前已合成出的高吸水性树脂种类很多,比较典型的有淀粉接枝丙烯腈,淀粉接枝丙烯酸合成的树脂;交联聚丙烯酸钠,交联聚丙烯酰胺水解体合成树脂.我们对这四类树脂都进行过研究,实验表明,虽然后两种树脂吸水后凝胶的强度比前两种高,但在许多使用场合,其强度仍达不到要求.为此,我们试图采用聚合时加无机填料的方法加以解决.我们判定选择填料的原则:配料时能均匀地分散在待聚合体系中,不离析不分层;能与聚丙烯酰胺有一定作用,产品吸水膨胀后不能被挤压出来;来源丰富,价格要十分便宜.依据这些原则,我们对估计可能成功的填料——膨润土、高岭土、陶土进行了试验比较.实验结果表明,由于膨润土含有较大量的蒙脱石成份,它本身能吸水膨胀,并能与酰胺基有较强的吸附作用,因而它能更好地满足上述三方面的要求,所以被选中作为填料.

由电子显微镜拍出的形态结构照片(图6)可见,在吸水凝胶中,膨润土全部结附于交联高分子网络上,并使网络刚性增强,所以加压时挤不出来,并大大增强了吸水凝胶的强度.该吸水凝胶的化学和生物稳定性好,将凝胶放在水中214天,未见凝胶失重.加之强度成倍提高,从而拓宽了应用范围和使用效果.我们已将该吸水树脂广泛应用于油田采油堵

水和农、林业保水剂.

参 考 文 献

- [1] United States Dept. of Agriculture, *U, S, Pat*, 3, 981, 100
- [2] 温品谦二, 有机合成化学, 1980, 38(6), 28
- [3] 增田房義, 高分子加工, 1982, 31(8), 21
- [4] 特開昭, 62-104805
- [5] 增田房義, 機能材料, 1989, 9(2), 56
- [6] 早乙女和雄, 高分子加工, 1989, 38(5), 32
- [7] 特開昭, 62-144748
- [8] 增田房義, 化学, 1990, 8, 52

STUDY ON THE CROSSLINKED SUPER ABSORPTIVE POLYACRYLAMIDE CONTAINING BENTONITE

JI Hongjian, PAN Zhenyuan, ZHANG Wanxi,
CHE Jitai, YANG Yuhua, ZHANG Bailan
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia
Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

In this paper, the relationship between the copolymerization crosslinking condition for the acrylamide and N,N'-methylene-bis-acrylamide containing a large amount of bentonite in alkaline solution and the water absorption of the partially hydrolysed crosslinked polyacrylamide was studied. The intensity and the structure of gel were measured.

It was found that the intensity of the partially hydrolysed crosslinked polyacrylamide containing bentonite after absorbing water is many times larger than that of one without bentonite.

Key words Polyacrylamide, Super absorptive materials, Water absorption