

Synthesis and Properties of CMC Grafted AMPS / AM Superabsorbent Resin by Microwave Irradiation

Ji-hong Xu, Guo-cai Xu, De-xin Tan ,Yan-yan Zhang

School of Chemical Engineering of Anhui University of Science and Technology, Huainan, China, 232001

Email: ahlgxjh@sina.com

Abstract: Carboxymethylcellulose(CMC) grafted 2 - acrylamido -2 - methyl propane sulfonic acid(AMPS)/acrylamide(AM) superabsorbent resin was synthesized by microwave irradiation and the functional group of resin was characterized by FTIR. The impact factors of synthesizing super absorbent resin such as amount of crosslinker and initiator, the ratio of monomer ,neutralization degree and microwave power were discussed. Meanwhile, water absorption of resin in different salt solution was studied.The results showed that the water absorption rate of resin was 780g/g in distilled water and 83g/g in normal saline respectively when the optimum conditions. However, the absorbency was decreased sharply with increasing of salt concentration in solution, Moreover, the water absorption rate have related to the valence of cation, the sequence of water absorption rate was: NaCl >MgCl₂ > AlCl₃, indicating that the higher of the valence, the lower of the water absorption rate.

Keywords: super absorbent polymer; microwave irradiation; graft copolymer; 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid; carboxymethylcellulose

微波辐射 CMC 接枝 AMPS/AM 高吸水树脂的合成及性能研究

徐继红, 徐国财, 谭德新, 张严严

安徽理工大学化学工程学院, 淮南, 中国 232001

Email: ahlgxjh@sina.com

摘要: 采用微波辐射方法制备了羧甲基纤维素钠(CMC)接枝 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)/丙烯酰胺(AM)高吸水树脂并用傅立叶红外光谱仪对树脂官能团进行了表征。研究了交联剂用量、引发剂用量、单体配比、中和度和微波功率对树脂吸水性能的影响。对树脂在不同盐溶液的吸水性能进行了研究。实验结果表明: 最佳合成条件下树脂吸蒸馏水倍率达 780g/g, 吸 0.9wt %NaCl 盐水倍率为 83g/g; 树脂的吸水倍率随着电解质溶液浓度的增加显著下降, 且与阳离子的价态有关, 其吸水倍率大小顺序为 NaCl >MgCl₂ > AlCl₃, 表现出价态越高, 吸水倍率越低的规律。

关键词: 高吸水树脂; 微波辐射; 接枝共聚; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸; 羧甲基纤维素钠

1 引言

高吸水性树脂(SAP)是一种含有羟基、羧基等强亲水性基团并有适度交联的功能高分子化合物, 是一种吸水能力特别强的新型功能材料, 被广泛地应用于农业、工业、医药、涂料及日常生活等各方面^[1-4]。高吸水性材料按其原料来源可分为三大类: 淀粉系、纤维素系、合成聚合物系。由于纤维素自然资源来源丰富、价格低廉, 无毒, 具有生物降解性和耐盐性好等优势, 与淀粉制成的吸水性树脂相比, 其抗霉解性

基金项目: 安徽理工大学引进人才基金(2007yb86); 安徽省高校自然科学基金资助项目(KJ2009B054Z;)
徐继红(1968-), 女, 新疆新源人, 副教授, 主要从事功能高分子材料和纳米复合材料的研究。

能较优, 近年来已成为新的高吸水性材料研究的热点^[5-7]。

微波辐射促进化学反应技术是一种新兴的高分子合成技术, 与传统聚合方法相比, 微波辐射具有穿透力强、加热迅速、均匀、高效、清洁等优点, 使其在树脂的制备领域得到了应用^[8-10]。本文采用微波辐射方法, 以羧甲基纤维素钠(CMC)作为改性材料, 采用具有多官能团亲水性较好的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和耐盐性较好的丙烯酰胺(AM)双单体对CMC进行接枝共聚, 制备出吸水倍率较高的CMC/AMPS/AM树脂。研究了接枝共聚反应的最佳合成条件, 探讨了树脂对各种盐溶液的吸水性能。

2 实验

2.1 主要试剂与仪器

羧甲基纤维素钠(CMC), 丙烯酰胺(AM), 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS), N, N-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA), 过硫酸钾(KPS), 氯化钠(NaCl), 氯化镁(MgCl₂), 氢氧化钠(NaOH), 三氯化铝(AlCl₃), 以上试剂均为分析纯。

微波反应器, LWMC-201型, 南京陵江科技开发有限责任公司; VECTOR—33傅立叶变换红外光谱仪, 德国Bruker公司; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9240型, 上海精宏实验设备有限公司。

2.2 试样制备

称取定量的AMPS于反应器中, 加入蒸馏水使其完全溶解后, 在冰水冷却的条件下用质量浓度为25%的NaOH水溶液缓慢中和, 然后依次添加计量AM、CMC, 完全溶解后加入已知浓度的KPS、NMBA, 搅拌均匀后放入微波反应器(接球形回流管)中, 实验中添加的CMC及单体的总质量百分含量为20%, 反应一定时间后有无色透明胶体生成, 得接枝聚合物产品。将胶体置于烘箱中80℃烘干至恒重, 粉碎得高吸水性树脂粗产品, 用索氏抽提器提纯12h(乙醇为溶剂), 以除去PAM、PAMPS均聚物, 抽提剩余物用蒸馏水反复浸泡洗涤, 得纯化的接枝共聚物, 过滤、烘干, 粉碎备用。

2.3 树脂吸水性能的测定

用吸水倍率来衡量树脂的吸水性能好坏。吸水倍率采用自然过滤法。取一定质量的干燥树脂(m_1), 放入烧杯中, 加入一定体积的蒸馏水或无机盐溶液在室温下浸泡, 待吸水达到饱和后, 用120目标准筛过滤, 静置1h后, 称其吸水后树脂质量(m_2)。按下式计算吸水倍率(Q)^[11]

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \text{ (g/g)}$$

2.4 树脂红外谱图分析

采用VECTOR—33 傅立叶变换红外光谱仪, 以KBr压片对样品进行测定, 确定纯树脂分子结构。

3 结果与讨论

3.1 合成条件对吸水倍率的影响

3.1.1 微波辐射的时间的确定

微波辐射时间对树脂吸水性能影响较大。在时间小于3min范围内, 反应速率慢, 吸水性能差。时间超过3min容易出现暴聚, 促使树脂的三维网络结构刚性化, 吸水倍率下降。这主要是因为微波的高频对极性介质作用, 可促进反应液快速升温, 同时微波是在分子水平上进行加热, 加快了反应速度^[12], 因此所需反应时间短。本实验设置辐射时间为3min。

3.1.2 交联剂用量对树脂吸水倍率的影响

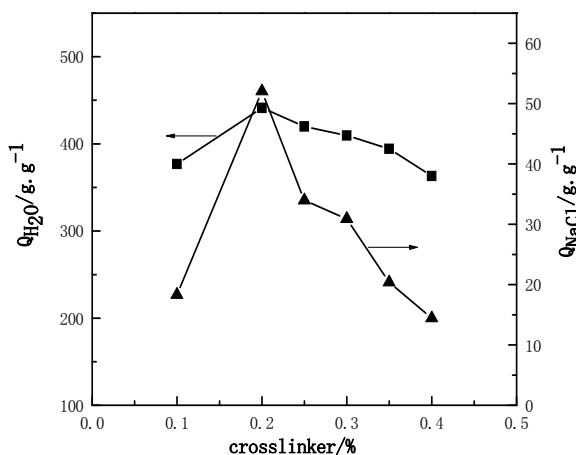


Fig. 1 Absorbency of the resin vs cross-linking agent

图 1. 交联剂对树脂吸水倍率的影响

固定n(AMPS)/n(AM)为1、KPS为0.2%, CMC为9%(KPS、CMC分别占单体总质量的百分数), 中和度为60%、微波功率为195W, 只改变NMBA的用量。从图1可以看出随着NMBA的增加, 树脂吸蒸馏水、吸盐水倍率都呈现先增大后减小的趋势, 在NMBA为0.2%时达到最高。NMBA用量决定了树脂的交联密度, NMBA用量过少时交联反应不完全, 交联度小, 网络结构不明显。交联度随NMBA用量增加而增大, 吸水倍率开始上升。当NMBA用量过大时, 造成树脂分子链内部交联度太大, 吸水后其溶胀度有限, 使其吸水倍率降低。

3.1.3 引发剂用量对树脂吸水倍率的影响

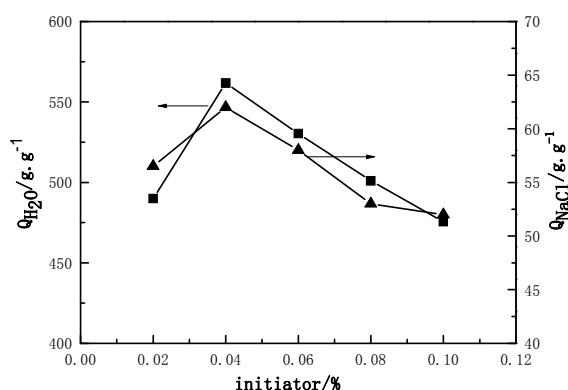


Fig. 2 Absorbency of the resin vs initiator

图2 引发剂对树脂吸水倍率的影响

固定 $n(AMPS)/n(AM)$ 为 1、NMBA 为 0.2%，CMC 为 9% (NMBA、CMC 分别占单体总质量的百分数)，中和度为 60%、微波功率为 195W，只改变 KPS 的用量。由图 2 可看出：随着 KPS 的增加，树脂在蒸馏水和 0.9wt%NaCl 盐水中的吸水倍率亦都呈现先增大后减小的趋势，在 KPS 为 0.04% 时达到最高。这是因为：随着 KPS 用量的增加，在 CMC 大分子骨架上产生更多的自由基，继而引发 AMPS，AM 进行接枝共聚，吸水倍率增大。当 KPS 用量过大，造成引发较多的活性接枝点，因而接枝到 CMC 分子链上的单体分子链较短不能有效地形成树脂的多孔网络结构，吸水倍率变小。

3.1.4 单体配比对树脂吸水倍率的影响

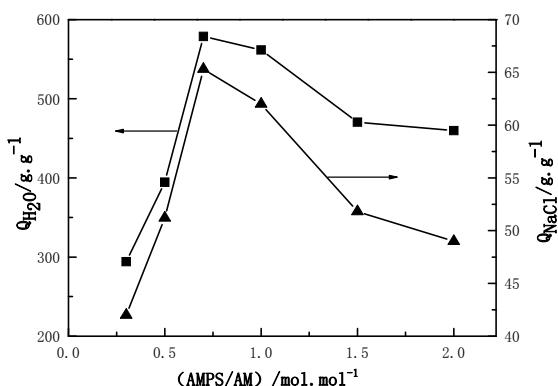


Fig.3 Absorbency of the resin vs monomer proportion

图3 共聚单体配比对树脂吸水倍率的影响

固定 NMBA 为 0.2%，CMC 为 9%，KPS 为 0.04% 中和度为 60%，微波功率为 195W。只改变单体配比。从图 3 可知，在实验范围内随着 AMPS 的增加，树脂吸蒸馏水、吸盐水倍率都呈现先增后减趋势，在 $n(AMPS)/n(AM) = 0.75$ 时达到最高。这是因为 AMPS 中含有亲水性好的磺酸根基团，随着 AMPS 增加，聚合物离子化程度升高，吸水性能增加。但随着 AMPS 用量过多，分子中的 $-SO_3Na$ 离解，由于网络中磺酸根离子和钠离子间同性离子浓度增加，产生斥力使树脂吸水时三维空间结构的膨胀受到抑制，导致吸水倍率下降。

3.1.5 CMC 用量对树脂吸水倍率的影响

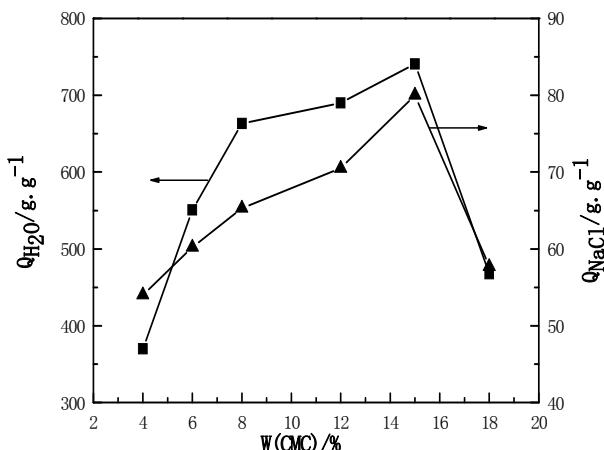
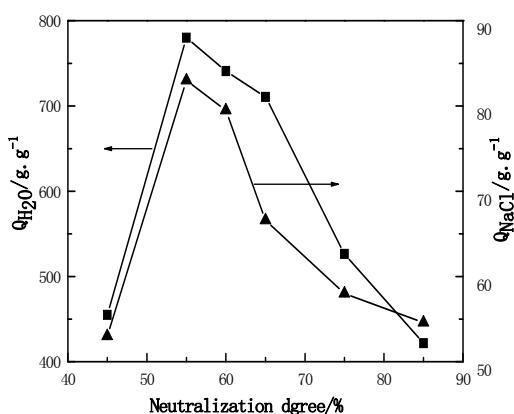


Fig.4 Absorbency of the resin vs CMC

图4 CMC对树脂吸水倍率的影响

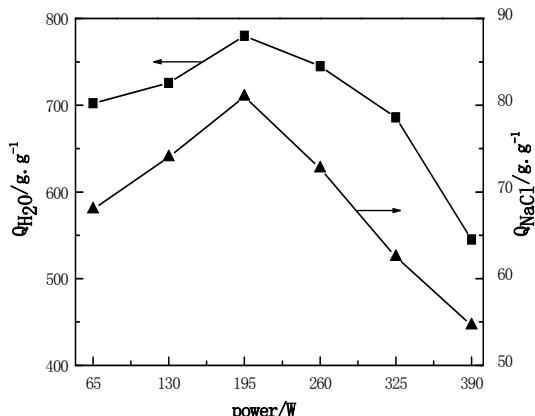
固定 $n(AMPS)/n(AM)$ 为 0.75，NMBA 为 0.2%，KPS 为 0.04%，中和度为 60%，微波功率为 195W。改变 CMC 用量，由图 4 可以看出，树脂吸水倍率均随 CMC 用量的增加先增大后减小，在 15% 出现最大值。这是因为 CMC 用量过小时，纤维素大分子骨架相对较小，形成活性接枝点较少，且反应单体易形成均聚物。CMC 用量过大时，反应体系的粘度增大，单体碰撞减弱，反应速度下降，接枝链变短，不利于形成有效的高分子网络，使吸水倍率下降。

3.1.6 中和度对树脂吸水倍率的影响


Fig.5 Absorbency of the resin vs neutralization degree
图5 中和度对树脂吸水倍率的影响

固定 $n(AMPS)/n(AM)$ 为 0.75, NMBA 为 0.2%, KPS 为 0.04%, CMC 为 15%, 微波功率为 195W。改变中和度用量, 由图 5 可以看出: 中和度在 55% 时, 树脂对蒸馏水、0.9%NaCl 盐水的吸水倍率都较高。当中和度小于 55% 时, 溶液中酸度较高, 聚合速度较快, 易形成高度交联的聚合物, 使吸水倍率下降; 当中和度过高时, 树脂中离子浓度较高, 会减缓引发反应速率, 产物交联密度下降, 水溶性变强, 从而使树脂吸水率下降。

3.1.7 微波功率对树脂吸水倍率的影响


Fig.6 Absorbency of the resin vs microwave power
图6 微波功率对树脂吸水倍率的影响

固定 $n(AMPS)/n(AM)$ 为 0.75, NMBA 为 0.2%, KPS 为 0.04%, CMC 为 15%, 中和度为 55%。只改变微波功率。从图 6 可以看出: 随着微波功率增加, 树脂在蒸馏水、0.9%NaCl 盐水中吸水倍率很快增大, 但超过 195W

后, 吸水倍率反而变小。这是因为微波功率低时, 反应速率较慢, 交联度低。功率增加, 易于自由基的形成, 促进链的增长和形成长链, 使树脂网络体系完整, 吸液性能提高。微波功率过大时, 反应速率大, 体系升温高, 容易造成爆聚, 导致产物的交联网络体系差, 吸液能力下降, 且易造成液体飞溅, 反应不易控制。

3.2 电解质溶液浓度对树脂吸水性能的影响

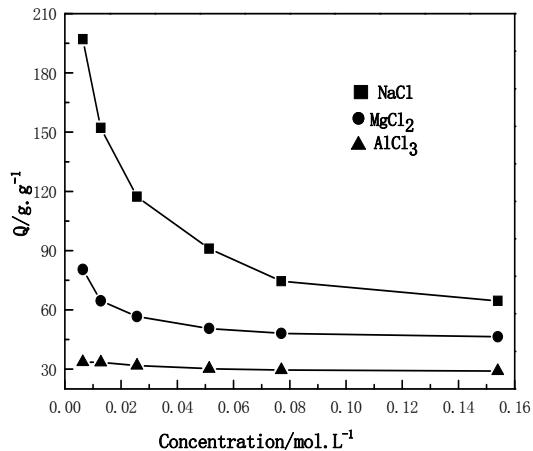

Fig.7 absorbency of the resin vs solution concentration
图7 盐溶液浓度对树脂吸水倍率的影响

图 7 是树脂在最佳工艺条件下 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 等不同盐溶液的吸水倍率与电解质溶液浓度的关系曲线。从图看出: 在同一种电解质溶液中, 树脂的吸水倍率随电解质溶液浓度的增大而降低, 且在浓度较低时下降趋势明显, 而后下降趋势逐渐减缓。当溶液浓度相同时, 树脂在 $NaCl$ 溶液中的吸水倍率远大于 $MgCl_2$ 和 $AlCl_3$ 溶液中的吸水倍率, 表现出树脂的吸水性能受离子价态影响显著。这是因为不同电解质溶液和不同价态的溶液的离子强度存在差异的缘故, 根据 Flory 理论, 吸水性能与离子强度有关, 并随离子强度增大而减少。对于同一种盐溶液, 浓度增大时, 离子强度随之增大, 树脂的网络结构内外部溶液之间的渗透压差减少, 吸水倍率下降。而对于相同浓度的电解质溶液, 高价电解质的离子强度要比低价电解质的离子强度高, 因此树脂在高价电解质溶液中的吸水性能要比在低价离子电解质溶液中的吸水性能差。所以 $AlCl_3$ 的吸水倍率远远小于 $NaCl$ 。

3.3 FTIR结构表征

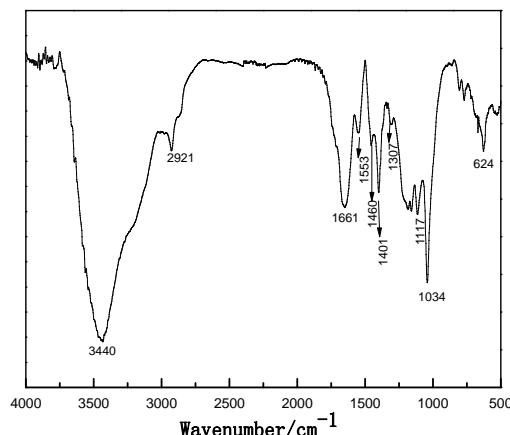


Fig.8 FTIR spectrum of the resin

图8 树脂的红外谱图

从谱图可知 3440cm⁻¹ 为酰胺—NH₂伸缩振动吸收峰, 2931cm⁻¹ 为—CH₃伸缩振动吸收峰, 1661cm⁻¹ 为酰胺基中 C=O 伸缩振动吸收峰, 1555cm⁻¹ 为 NH₂ 的弯曲振动吸收峰, 1460cm⁻¹ 为 CMC 分子中羧酸基的 C=O 特征吸收峰, 1404cm⁻¹ 为二甲基振动吸收峰, 1307cm⁻¹ 为磺酸基—SO₂—OH 的 SO₂ 伸缩振动吸收峰, 1170 cm⁻¹ 和 1034 cm⁻¹ 为纤维素醚的振动吸收峰, 624cm⁻¹ 为磺酸基—SO₂—OH 的 S—O 伸缩振动吸收峰。上述峰值囊括了 AMPS、AM、CMC 的官能团特征吸收峰, 说明 CMC 和单体进行了接枝共聚反应。

4 结论

采用微波辐射方法制备了 CMC 接枝 AMPS /AM 高吸水性树脂。红外光谱表征显示 CMC 和单体进行了接枝共聚反应。实验最佳工艺条件为: n(AMPS)/n(AM) 为 0.75, CMC 用量为 15%, 交联剂用量为 0.2%, 引发剂用量为 0.04%, 中和度为 55%, 微波功率为 195W, 微波辐射时间 3min。此条件下合成的树脂于室温下吸蒸馏水达 780g/g, 0.9wt% NaCl 溶液为 83g/g。树脂的吸水倍率随着无机盐溶液浓度的增加而减少, 且与阳离子的价态有关, 价态越高, 吸水倍率降低越快。

5 致谢

向制药工程实验室老师和研究生表示感谢

References(参考文献)

- [1] Xinxi Zhou. Superabsorbent [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002
邹新禧.超强吸水剂[M].北京: 化学工业出版社, 2002
- [2] Doo-Won Lim, Kyong-Geun Song, Kee-Jong Yoon and Sohk-Won Ko.Synthesis of acrylic acid-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate using inverse-emulsion polymerization [J]. European Polymer Journal, 2002, 38 (3): 579-586
- [3] Ji Zhang, Kun Yuan, Yun-Pu Wang, et al.Preparation and properties of polyacrylate/bentonite superabsorbent hybrid via intercalated polymerization [J]. Materials Letters, 2007, 61(2):316-320
- [4] Cunguo Wang,Xiaochen Dong,Lixia He, et al. Effects on the absorbency of graft copolymer prepared by acrylic acid with starch[J] Journal of Functional Materials, 2007,38(11): 1904-1907(Ch)
王存国, 董晓臣, 何丽霞等.淀粉与丙烯酸接枝共聚物吸水性能的影响因素研究[J],功能材料, 2007,38(11): 1904-1907
- [5] Jiang Zhu, Wentao Wang, Xiu-Li Wang,et al.Green synthesis of a novel biodegradable copolymer base on cellulose and poly(p-dioxanone)in ionic liquid [J].Carbohydrate Polymers. 2009, 76 (1): 139-144.
- [6] Haiqing Dong, Qi Xu, Yongyong Li,et al.The synthesis of biodegradable graft copolymer cellulose-graft-poly(i-lactide)and the study of its controlled drug release [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2008, 66 (1): 26-32.
- [7] Baoxiu Zhao, Peng Wang ,Tong Zheng ,et al..Preparation of highwater-absorbent Resin with cellulose under microwave radiation and its performances[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2005,21(4): 133-136(Ch).
赵宝秀, 王鹏, 郑彤等.微波辐射纤维素基高吸水树脂的合成工艺及性能[J].高分子材料科学与工程, 2005,21(4): 133-136
- [8] Tamara G. Obert; M. Mercedes Schiavoni and M. Susana Cortizo.Structure and properties of poly(benzyl acrylate) synthesized under microwave energy [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008, 77(5): 597-604
- [9] Jing Li, Zhong Li, Hongxia XI,et al. Characteristic and property of polyi-butylacrylate resin for oil fume adsorption synthesized by microwave irradiation[J] Journal of Functional Materials, 2008,39(2): 311-314(Ch)
李晶, 李忠, 岳红霞等.微波辐射制备聚丙烯酸异丁酯吸油烟树脂及其性能和表征 [J].功能材料, 2008,39(2): 311-314
- [10] Jianmei Lu, Xiulin Zhu, Lihua Wang, Jun Yu. Synthesis of the Amphoteric Super Absorbent Resin by Microwave Radiation [J]. Petrochemical Technology, 1997,26(3): 152-155 (Ch)
路建美, 朱秀林, 王丽华, 余俊. 微波法合成两性高吸水性树脂 [J].石油化工, 1997,26(3): 152-155
- [11] Jianming Lin, Jihuai Wu, Zhengfan Yang . Synthesis and properties of poly-(acrylic acid)/montmorillonite superabsorbent composites [J]Polymer and Polymer Composites, 2001,9(7), 469-471
- [12] Kun XU, Chunlei Song, Wende Zhang. Synthesis of Super-absorbent Resin of Starch-sodium Acrylate Graft Copolymer by the Method of Microwave Polymerization [J] Journal of Functional Polymers,2004,17(3): 473-478(Ch)
徐昆, 宋春雷, 张文德.微波法合成淀粉接枝丙烯酸盐类高吸水性树脂的研究[J].功能高分子学报, 2004,17(3): 473-478