

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.009

多孔聚丙烯酸钠高吸水性树脂的合成及表面改性

朱帅帅,肖芝,周晓东,赵珊珊,叶小伟,李俊杰

(华东理工大学,化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

摘要:采用水溶液聚合,以丙烯酸为单体,以过硫酸钾-亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂,羧甲基纤维素钠为增稠剂、泊洛沙姆为表面活性剂,无水乙醇和碳酸氢氨为致孔剂,采用物理和化学的方法制得多孔聚丙烯酸钠高吸水性树脂;将制得的多孔高吸水性树脂烘干、粉碎、筛分,取筛分后孔径为 150~300 μm 的多孔高吸水性树脂用乙二醇二缩水甘油醚、十八水合硫酸铝以及聚乙二醇(400)双丙烯酸酯配制的混合溶液进行表面改性。对其进行傅立叶变换红外光谱,扫描电子显微镜,热重分析。结果表明,增稠剂用量为 0.8%,表面活性剂用量为 0.1%,无水乙醇用量为 10% 时,吸去离子水倍率为 1290 g/g 和吸 0.9% NaCl 溶液倍率为 106.2 g/g。碳酸氢氨用量为 10% 时,吸去离子水倍率为 1065.2 g/g,吸 0.9% NaCl 溶液倍率为 113.6 g/g。与碳酸氢铵致孔的高吸水性树脂相比,无水乙醇致孔的高吸水性树脂吸水倍率较高,且孔的结构大小和分布更加均匀,改性可明显提高对无水乙醇致孔高吸水性树脂的吸水速度,热稳定性有所改善,但吸水倍率下降。

关键词:水溶液聚合;多孔吸水性树脂;聚丙烯酸钠;乙醇;碳酸氢氨;表面改性

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)06-0048-07

Synthesis and Surface Modification of Porous Sodium Polyacrylate Superabsorbent Resin

Zhu Shuaishuai, Xiao Zhi, Zhou Xiaodong, Zhao Shanshan, Ye Xiaowei, Li Junjie

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : Porous sodium polyacrylate superabsorbent resin was prepared by aqueous solution polymerization with acrylic acid as monomer, potassium persulfate-sodium bisulfite as redox initiator, sodium carboxymethyl cellulose as thickener, Poloxamer as surfactant, absolute ethanol and ammonia bicarbonate as porogen, and the prepared porous super absorbent resin was dried, crushed and sieved, the porous sodium polyacrylate superabsorbent resin with pore size of 150–300 μm was surface modified by a mixture of ethylene glycol diglycidyl ether, aluminium sulfate octadecahydrate and polyethylene glycol (400) diacrylate. FTIR, SEM and TG analysis were carried out. The results show that the dosage of thickener and surfactant are 0.8% and 0.1%, respectively. When the dosage of absolute ethanol is 10%, the absorbed amount of deionized water is 1290 g/g and 0.9% sodium chloride solution is 106.2 g/g. When the dosage of ammonia bicarbonate is 10%, the deionized water absorption is 1065.2 g/g for deionized water and 113.6 g/g for 0.9% sodium chloride solution. Absolute ethanol-porous sodium polyacrylate superabsorbent resin has higher absorption capacity, more uniform pore size and distribution than ammonium bicarbonate. Modification can significantly increase the water absorption rate of absolute ethanol-porous superabsorbent resin, and improve the thermal stability, but the water absorption rate decreases.

Keywords : aqueous solution polymerization ; porous superabsorbent resin ; sodium polyacrylate ; ethanol ; ammonium bicarbonate ; surface modification

高吸水性树脂是一种能够吸收自身质量几十倍甚至几千倍水的高分子材料,其具有网状交联的结构^[1]。由于其具有优异的吸水性能,因此在生理卫

生^[2-3]、农林农业^[4-5]、药物缓释^[6]等方面具有广泛的应用。但在实际应用中,由于其存在着吸水速度较慢的现象,一般需要几个小时甚至几天才能达到

通讯作者: 周晓东,教授,主要从事聚合物加工成型研究 E-mail: xdzhou@ecust.edu.cn

收稿日期: 2019-03-22

引用格式: 朱帅帅,肖芝,周晓东,等. 多孔聚丙烯酸钠高吸水性树脂的合成及表面改性[J]. 工程塑料应用,2019,47(6): 48–54.

Zhu Shuaishuai, Xiao Zhi, Zhou Xiaodong, et al. Synthesis and surface modification of porous sodium polyacrylate superabsorbent resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 48–54.

溶胀平衡,不利于实际生产应用。为了解决吸水性树脂溶胀较慢的问题,常用的方法有:粉碎成更小的颗粒、吸水性树脂内部引入多孔结构^[7]、进行表面改性^[8]等方法来提高吸水性树脂的吸水速度。目前吸水性树脂致孔大多数采用碳酸氢钠/碳酸钠-酸体系来制得多孔吸水性树脂^[9],但这种致孔方法反应速度较快,不易控制。为了更好控制多孔吸水性树脂的合成,笔者采用水溶液聚合法,在前期合成实验的基础上,以丙烯酸(AA)为单体,以过硫酸钾(KPS)-亚硫酸氢钠(NaHSO_3)为氧化还原引发剂, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NNMB)为交联剂,羧甲基纤维素钠(CMC-Na)为增稠剂^[10]、泊洛沙姆为表面活性剂,分别采用无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和碳酸氢氨(NH_4HCO_3)为致孔剂,利用物理和化学的原理制备吸水倍率高的多孔聚丙烯酸钠高吸水性树脂,并对150~300 μm 的高吸水性树脂用乙二醇二缩水甘油醚($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$)、十八水合硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 以及聚乙二醇(400)双丙烯酸酯(PEG-400-DA)配制的混合溶液进行表面改性,通过吸收性能测试、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重(TG)分析等方法对其进行了表征测试。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AA:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

氢氧化钠(NaOH):优级纯,永华化学科技(江苏)有限公司;

泊洛沙姆:F127,数均分子量为10000~12000,盘锦研峰科技有限公司;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_4HCO_3 :分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

PEG-400-DA:化学纯,良制有机化学工业株式会社;

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$:环氧值为0.7 mol/(100 g),阿达玛试剂(上海)有限公司;

KPS, NaHSO_3 及氯化钠(NaCl):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

NNMBA, CMC-Na, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子分析天平:FA1104型,上海东南衡器有限公司;

电动搅拌机:JJ-1型,常州国华电器有限公司;

鼓风干燥箱:SK-101型,上海圣科仪器设备有限公司;

SEM:S-3400型,日本Hitachi公司;

FTIR仪:6700型,美国Nicolet公司;

TG分析仪:Pyris 1型,美国Perkin Elmer公司;

筛网:150 μm , 300 μm , 华天筛网金属制品有限公司;

粉碎机:XC-800Y型,永康市诺邦富贸易有限公司。

1.3 实验方法

(1) 普通高吸水性树脂的制备。

称取30 g AA单体,冰水浴条件下加入NaOH至中和度为90%,再依次加入AA单体质量分数0.02%的NNMBA溶液、0.07%的KPS溶液和 NaHSO_3 溶液(KPS和 NaHSO_3 物质的量之比为2:1),加入适量去离子水,使得AA单体浓度为33%,搅拌10 min后,于60℃下反应2 h,剪成细长条后,在105℃下烘干、粉碎、筛分,备用。

(2) 多孔高吸水性树脂的制备及改性。

称取30 g AA单体,依次加入称量好的CMC-Na、泊洛沙姆于250 mL的三口烧瓶中,搅拌,充分溶解;冰水浴条件下加入NaOH至中和度为90%,再依次加入AA单体质量分数0.02%的NNMBA溶液、0.07%的KPS溶液之后,分别加入致孔剂 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NH_4HCO_3 ,最后加入 NaHSO_3 溶液(KPS和 NaHSO_3 物质的量之比为2:1),加入适当去离子水,使得AA单体浓度为33%,搅拌10 min后,于60℃下反应2 h,剪成细长条后,在105℃下致孔的同时烘干,将烘干后的吸水性树脂粉碎、筛分,备用。取筛分后的150~300 μm 吸水性树脂用含0.035 g $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, 0.345 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 以及0.345 g PEG-400-DA配制的混合溶液进行表面交联改性。

1.4 测试方法

(1) 吸水倍率测试。

参照GB/T 8939-2008,称取75 μm 孔径的尼龙网袋的质量(m_1)、吸水性树脂的质量(m_2),于去离子水溶液或质量分数为0.9% NaCl溶液中充分溶胀5 h,倒入尼龙网袋中,静止沥水30 min,称其质量(m_3)。按照式(1)计算吸水性树脂的吸收倍率(Q):

$$Q = \frac{m_3 - m_1 - m_2}{m_2} \quad (1)$$

(2) 吸水速度测试。

称取 0.200 g 干燥、筛分后的高吸水性树脂于 75 μm 孔径的质量为 m_1 的尼龙网袋中,将其浸于 500 mL 的去离子水中,每隔一定时间将尼龙网袋取出,沥出多余的水,称其质量 (m_4),算出此时刻 (t) 的吸水倍率 (Q_t),直至 Q_t 不再变化为止。按照式 (2) 计算吸水性树脂的 Q_t :

$$Q_t = \frac{m_4 - m_1 - 0.200}{0.200} \quad (2)$$

(3) FTIR 测试。

取适量粉碎、烘干后的粉末状吸水性树脂与 KBr 混合研磨,进行压片制样,采用 FTIR 仪测定波数为 500 ~ 4000 cm^{-1} 范围的透过率。

(4) SEM 测试。

将制取好的吸水性树脂样品置于样品台上,进行真空喷金,在 15 kV 电压下用 SEM 观察其表面形态。

(5) TG 测试。

取一定量的样品置于样品盘内,在 N_2 氛围下,于 15.0 kV 电压下按照 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温升温至 500 $^{\circ}\text{C}$,记录实验情况。

2 结果与讨论

2.1 多孔吸水性树脂的制备

(1) 增稠剂浓度的影响。

为了获得较为稳定均匀的多孔高吸水性树脂,实验研究发现,在进行多孔高吸水性树脂合成时,加入一定量的增稠剂来提高体系的黏度具有较好的效果,可以获得较为均匀稳定的多孔高吸水性树脂结构。采用 CMC-Na 作为增稠剂,当 CMC-Na 加入量较少时,发现增稠效果不是很理想,获得的树脂孔结构大小不一。不同 CMC-Na 用量下多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率如图 1 所示。

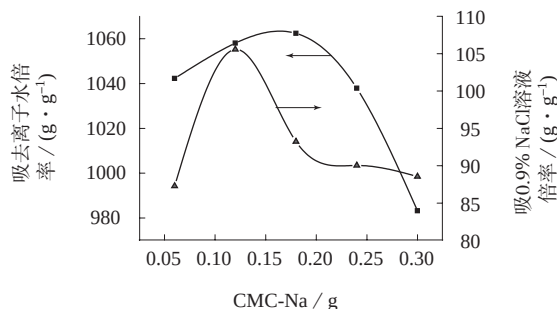


图1 不同 CMC-Na 用量下多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率

从图 1 可以看出,随着 CMC-Na 加入量的增加,所得多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率逐渐增大,同时体系的黏度也随之增大,实验观察发现,所得多孔高吸水性树脂的孔结构也随着增稠剂用量的增加变得更加均匀。其主要原因可能是体系黏度的增大,利于多孔高吸水性树脂致孔剂在升温致孔过程中孔的形成和保留。但由于体系的黏度较大,导致多孔高吸水性树脂的凝胶强度下降较为明显,溶胀后的多孔高吸水性树脂黏稠度较大,同时吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率下降也较为明显,因此选择在具有较高吸水倍率的情况下,具有较好的孔径分布的增稠剂用量作为最优的实验条件,即 CMC-Na 用量为 0.24 g,为单体 AA 质量的 0.8%。

(2) 表面活性剂用量的影响。

泊洛沙姆 (F127) 是一种非离子型聚氧化乙烯-聚氧化丙烯-聚氧化乙烯三嵌段共聚物表面活性剂,其受溶液中离子的影响很小,加入少量泊洛沙姆,能降低泡沫膜层和空气间的表面张力。同时由于该物质是分子量较大的有机物,可以和增稠剂 CMC-Na 形成协同作用,在一定程度上增加溶液体系的黏度,进而维持气泡的稳定性。当泊洛沙姆用量较少时,体系的表面张力较大,在机械搅拌下形成的气泡膜层及后期气体挥发形成的气孔容易破裂,寿命较短。随着表面活性剂用量的增加,体系的表面张力下降,产生的气泡在升温致孔过程中能较好地保留,具有较好的稳定性^[11]。实验发现,泊洛沙姆用量越多,多孔高吸水性树脂孔结构的大小和分布更加均匀。不同泊洛沙姆用量下多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率如图 2 所示。

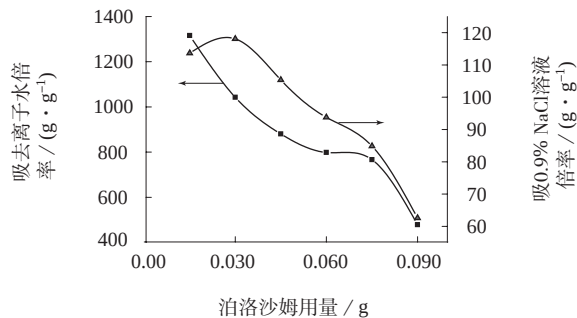


图2 不同泊洛沙姆用量下高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率

从图 2 可知,随着泊洛沙姆表面活性剂用量的增加,多孔高吸水性树脂的吸收性能下降,吸去离子水的倍率呈现下降趋势,而吸 0.9% NaCl 溶液的倍

率呈先增加后减少的现象。为了保证所得多孔高吸水性树脂尽可能具有较高吸水倍率的同时,具有较好的孔分布和孔结构大小,因此选定泊洛沙姆表面活性剂用量为 0.030 g,即为单体 AA 质量的 0.1%。

(3) C_2H_5OH 作为致孔剂的影响。

利用 C_2H_5OH 具有较低的沸点和在水中具有较好的溶解分散性,作为致孔剂,在前期聚合时加入 C_2H_5OH ,使 C_2H_5OH 在溶液中能够充分分散均匀。当在 60°C 充分聚合形成含水较多凝胶时,将凝胶升温至 105°C ,在这个过程中,由于环境温度超过 C_2H_5OH 和水分子的沸点, C_2H_5OH 和水分子形成蒸汽,从凝胶中挥发出来, C_2H_5OH 沸点较水的低,挥发时较为剧烈,在吸水性树脂中形成多孔结构^[12],同时这个过程伴随着由于水分子从凝胶中挥发,吸水性树脂凝胶失水硬度逐渐增强,从而在吸水性树脂中留下多孔结构。不同 C_2H_5OH 用量下多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率如图 3 所示。

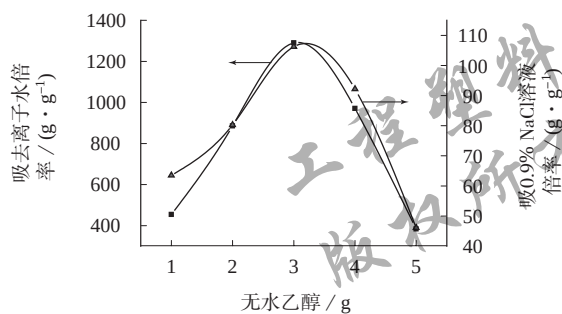


图3 不同 C_2H_5OH 用量下多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率

从图 3 可以看出,随着 C_2H_5OH 加入量的增加,多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率出现先增大后减小的现象。原因可能是随着 C_2H_5OH 的加入,多孔高吸水性树脂中形成的孔洞数量增加,从而导致吸水性树脂比表面积增大,孔洞处树脂溶胀时内部网络束缚力减小,有利于吸水性树脂的外部膨胀,因此其吸水倍率会有所增加。但当 C_2H_5OH 的加入量达到 3 g 后,再增加就会出现孔洞的塌陷和大孔结构,进而导致比表面积下降,从而导致吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率降低;同时当 C_2H_5OH 用量增加时,所得树脂黏度较大,说明 C_2H_5OH 的引入导致树脂中的可溶物增加,分子链变短,进而导致其吸水量降低和吸水凝胶强度下降。为了保证多孔高吸水性树脂具有较高的吸水倍率,并具有良好的孔结构大小和分布,因此选定最优

条件 C_2H_5OH 用量为 3 g,即为 AA 质量的 10%,此时吸去离子水倍率为 1290 g/g,吸 0.9% NaCl 溶液的倍率为 106.2 g/g。

(4) 碳酸氢氨作为致孔剂的影响。

以 NH_4HCO_3 作为致孔剂,主要采用阶段升温使得 NH_4HCO_3 分解致孔的方法, NH_4HCO_3 在 36°C 以上时开始分解, 60°C 以上分解完全。分解产生二氧化碳、水以及氨气。在水溶液聚合过程中,将 NH_4HCO_3 溶于溶液中,聚合后升温使其充分分解形成气体,从而使凝胶内部形成均匀的气孔^[13]。同时,由于单体 AA 的中和度只有 90%,因此部分未中和的 AA 能够和部分 NH_4HCO_3 反应产生二氧化碳气体使溶液发泡,这对体系形成多孔结构也是有利的,但由于这种反应像碳酸氢钠和酸反应一样较为剧烈,反应产生的大多数气泡会破裂,不易控制。因此加入的 NH_4HCO_3 的量应超过将 AA 完全中和所需要的量,使得反应还留有一定量 NH_4HCO_3 能够通过升温的方式分解。不同 NH_4HCO_3 用量下多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率如图 4 所示。

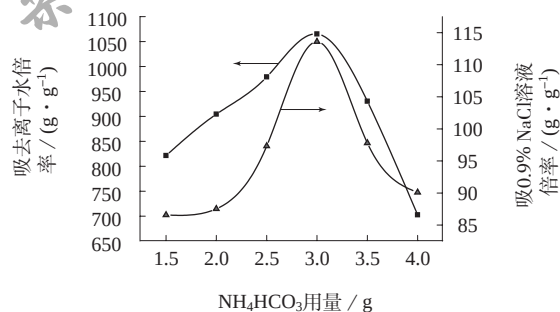


图4 不同 NH_4HCO_3 用量下多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率

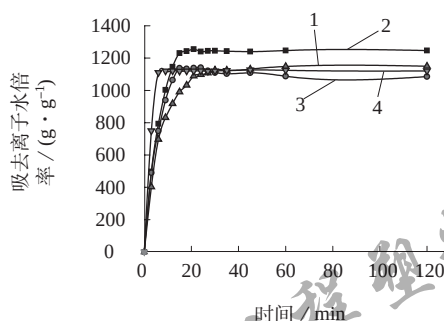
从图 4 可知,随着 NH_4HCO_3 用量的增加,多孔高吸水性树脂吸去离子水和 0.9% NaCl 溶液的倍率呈现上升趋势。可能是因为在聚合过程中少量 NH_4HCO_3 受热分解,能够降低体系聚合时的温度,利于得到分子链较长的吸水性树脂,因此利于吸水性树脂的吸水倍率增大;当 NH_4HCO_3 用量为 3 g,即为 AA 单体质量的 10% 时,吸水性树脂的吸收倍率较好,吸去离子水的倍率为 1065.2 g/g,吸 0.9% NaCl 溶液的倍率为 113.6 g/g;同时观察孔径的分布情况发现,此时的气孔较为均匀。当 NH_4HCO_3 用量继续增加时,吸水性树脂的吸收倍率变差,同时由于采用升温分解产生气体的方式来致孔,当加入量较多时,分解产生的气体较多,较易出现气体团聚

现象,导致部分气孔较大,所得多孔吸水性树脂孔结构大小和分布很不均匀。可能的原因是:加入过多的 NH_4HCO_3 ,在聚合时分解 NH_4HCO_3 吸收的热量过多,导致体系温度过低,聚合速度较慢,分子链增长过长,从而导致吸水倍率下降。当 NH_4HCO_3 用量较多时,所得多孔吸水性树脂溶胀后凝胶强度较大也印证了吸水性树脂分子量增加。

比较了 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NH_4HCO_3 两种致孔剂致孔效果发现, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔所得多孔高吸水性树脂的吸水倍率较 NH_4HCO_3 致孔更大,并且孔的结构大小和分布也更加均匀,效果更好。

2.2 吸去离子水的速度

不同种类高吸水性树脂吸去离子水的速度如图5所示。



1—普通高吸水性树脂; 2— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂;
3— NH_4HCO_3 致孔高吸水性树脂;
4—交联改性 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂

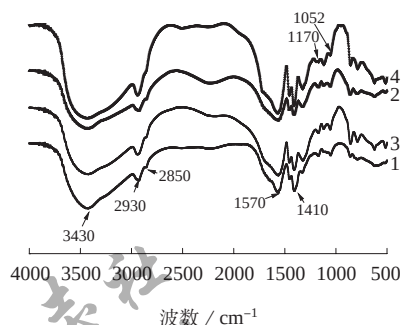
图5 不同种类高吸水性树脂吸去离子水的速度

从图5可以看出,经 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NH_4HCO_3 两种致孔剂致孔后的高吸水性树脂的吸收速度较普通高吸水性树脂有明显的提高。主要原因是多孔高吸水性树脂内部孔结构的增加,导致树脂颗粒的比表面积增大,从而使水分子刚开始和孔高吸水性树脂接触时具有较大的接触面,进而使得多孔高吸水性树脂能够具有较快的初始吸收速度^[14]。同时由于多孔高吸水性树脂具有较大的比表面积,从而使得水分子进入树脂内部路程变短,能够具有较短的饱和和吸收时间。而交联改性 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔的多孔高吸水性树脂,由于表面进行梯度交联后,疏水性增加,使得水分子能够较快进入吸水性树脂内部,因此吸水速度较快,但由于分子网络交联程度增加,导致最终饱和和吸水倍率下降。从图5还可以看出,两种致孔剂致孔后的吸水性树脂均在15 min左右吸水达到饱和,而普通高吸水性树脂30 min左右吸水才达到饱和,而改性 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂6 min

左右吸水就达到饱和。说明通过对吸水性树脂进行致孔能够有效缩短其饱和吸收所需要的时间,提高吸收速度;而吸水性树脂改性能进一步提升其吸收速度,但会降低饱和和吸水倍率,改性后的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔的多孔高吸水性树脂对去离子水的吸水倍率较未改性时下降约130 g/g。

2.3 FTIR 分析

不同种类高吸水性树脂的 FTIR 谱图如图6所示。



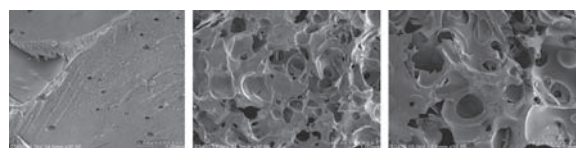
1—普通高吸水性树脂; 2— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂;
3— NH_4HCO_3 致孔高吸水性树脂;
4—交联改性 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂

图6 不同种类高吸水性树脂的 FTIR 谱图

由图6可以看出,在 3430 cm^{-1} 附近出现了明显—OH 的收缩振动吸收峰,在 2930 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 附近分别出现了饱和 C—H 和— CH_2 —的伸缩振动峰,在 1570 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 附近出现了一C=O 的非对称和对称伸缩振动吸收峰,以上特征峰的出现说明成功合成了高吸水性树脂。比较加入 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NH_4HCO_3 致孔的吸水性树脂的 FTIR 谱图可以发现,二者出峰位置和大小均较为一致,说明加入二者并未在吸水性树脂内进行反应成键,在后期均能较好地去除。而经表面交联的高吸水性树脂在 1170 cm^{-1} 和 1052 cm^{-1} 处的—C—O—C—对称与不对称振动吸收峰面积增加,说明经表面交联后,吸水性树脂中酯键含量增加^[15]。主要是因为经表面交联后吸水性树脂中的羧基会与 Al^{3+} 、 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ 以及 PEG-400-DA 发生了酯化反应,说明表面交联成功发生。

2.4 SEM 分析

考虑到表面改性对 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 NH_4HCO_3 致孔高吸水性树脂孔的结构影响有限,因此分别观察了普通高吸水性树脂、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔的高吸水性树脂和 NH_4HCO_3 致孔高吸水性树脂放大30倍的 SEM 照片如图7所示。



(a) 普通高吸水性树脂; (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂;
(c) NH_4HCO_3 致孔高吸水性树脂

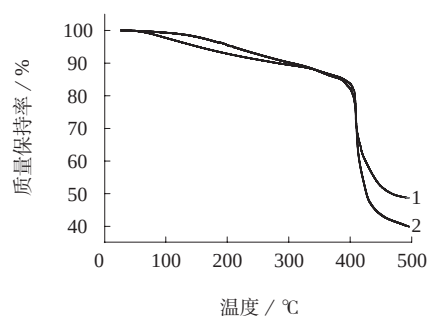
图7 不同种类高吸水性树脂的 SEM 照片 ($\times 30$ 倍)

从图7可以看出,加入致孔剂的高吸水性树脂有明显的多孔结构(图7b和图7c),而未加入致孔剂的高吸水性树脂表面较为均匀(图7a)。以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 作为致孔剂的高吸水性树脂较 NH_4HCO_3 为致孔剂的高吸水性树脂具有较为均匀的多孔分布,同时孔的数量较多,大小较为接近。而以 NH_4HCO_3 为致孔剂的高吸水性树脂虽然较无致孔剂的普通高吸水性树脂有明显的大孔分布,但是其孔分布较不均匀,大孔较多,且多为通孔。这是因为以 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为致孔剂的高吸水性树脂的致孔是通过 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的挥发留下的孔结构,前期由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分布较为均匀,当达到 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点后, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 便会汽化溢出形成均匀的多孔结构,同时由于凝胶体系中水分挥发,树脂硬度增大,孔的结构得以保留下来,这一过程较为温和,因此所得多孔结构的分布和大小较为均匀;而 NH_4HCO_3 致孔的高吸水性树脂的孔是通过其受热分解时产生的二氧化碳、水以及氨气从内部溢出形成的孔结构,当温度达到 NH_4HCO_3 的分解温度时, NH_4HCO_3 分解速度较为剧烈,较短时间内产生大量气体,气体短时间内从树脂内部逸出,导致吸水性树脂形成大小分布不均的通孔,这种大孔结构的存在对于提高多孔吸水性树脂的比表面积是不利的。

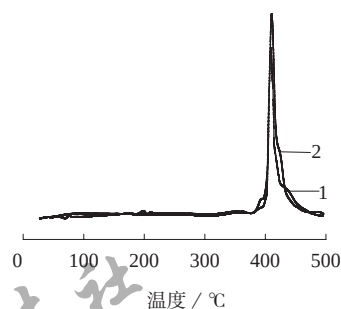
2.5 TG 分析

通过吸水倍率测试并比较孔的结构分布和大小,综合考虑,选取 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔的多孔高吸水性树脂为原料,并进行表面改性,考察改性前后多孔高吸水性树脂的热稳定性。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔和改性 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔的高吸水性树脂的TG和一阶微商(DTG)曲线如图8所示。

从图8可以看出,在 70°C 左右开始发生轻微的失重,未进行表面交联改性的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂的失重趋势要比表面交联改性的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂更加明显,未进行表面交联改性的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂在 $70\sim 350^\circ\text{C}$ 范围有着明显的下降趋势,主要原因是吸水性树脂内部残存



(a)



(b)

1— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂;
2—交联改性 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图8 不同种类高吸水性树脂的 TG 和 DTG 曲线

的水分、未聚合的单体以及聚合度较低的单体热分解导致的;而交联改性的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂由于表面进行了二次交联,能够在一定程度上增加吸水性树脂的交联或者聚合度,因此其初始热分解温度有所提高,大致从 70°C 提高到了 140°C ,说明表面交联对提高其初始热分解温度具有一定的效果。同时,从DTG曲线可以发现,表面交联改性的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂的最大热分解温度由原来的 408°C 提高到 411°C ,说明材料的热稳定性有一定的改善。因此材料具有较好的耐热性能,可以应用于温度较高的场合。

3 结论

(1) 采用水溶液聚合法,以 $\text{KPS}-\text{NaHSO}_3$ 为氧化还原引发剂,NNMBA为交联剂,CMC-Na为增稠剂,泊洛沙姆为表面活性剂, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为物理致孔剂, NH_4HCO_3 为化学致孔剂,分别制得多孔高吸水性树脂,并得到最优的多孔高吸水性树脂合成条件为:CMC-Na用量为0.8%,泊洛沙姆用量为0.1%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 用量为10%, NH_4HCO_3 用量为10%。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 致孔高吸水性树脂的吸水倍率较 NH_4HCO_3 致孔的更高,且二者的吸去离子水的速度相差不大,均在15 min左右达到饱和。

(2) 通过 FTIR, SEM, TG 对吸水性树脂的表征表明,已经成功制得多孔高吸水性树脂, C_2H_5OH 为致孔剂的多孔高吸水性树脂较 NH_4HCO_3 为致孔剂的多孔高吸水性树脂的孔分布和大小更加均匀、致密。通过对 C_2H_5OH 致孔高吸水性树脂进行表面改性发现,改性后的多孔吸水性树脂的吸水速度明显提高,热稳定性有所提高,但吸水倍率下降。

参考文献

- [1] Meng Yeqiao, Ye Lin. Synthesis and swelling property of the starch-based macroporous superabsorbent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(21):doi:10.1002/app.44855.
- [2] Peng Na, Wang Yanfeng, Ye Qifa, et al. Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137:59–64.
- [3] Yadav S, Pujitha I M, Rastogi T, et al. High absorbency cellulose acetate electrospun nanofibers for feminine hygiene application[J]. Applied Materials Today, 2016, 4:62–70.
- [4] Guilherme M R, Aouada F A, Fajardo A R, et al. Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review[J]. European Polymer Journal, 2015, 72:365–385.
- [5] Thombare N, Mishra S, Siddiqui M Z, et al. Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications[J]. Carbohydr Polym, 2018, 185:169–178.
- [6] Sharma K, Kumar V, Chaudhary B, et al. Application of biodegradable superabsorbent hydrogel composite based on Gum ghatti-copoly(acrylic acid-aniline) for controlled drug delivery[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 124:101–111.
- [7] Mirzakhani Z, Faghihi K, Barati A, et al. Synthesis and characterization of fast-swelling porous superabsorbent hydrogel based on starch as a hemostatic agent[J]. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2015, 26(18):1 439–1 451.
- [8] Shahi S, Motasadizadeh H R, Zohuriaan-Mehr M J. Surface modification of superabsorbing hydrogels through a feasible esterification reaction: Toward tunable superabsorbent for hygienic applications[J]. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2017, 66(11):544–557.
- [9] Qing L S, Adnan N, Ghazali S, et al. Effect of gas foaming and porosigen techniques on the properties of superporous hydrogels[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(10):21 841–21 848.
- [10] Qi Xiaohua, Liu Mingzhu, Chen Zhenbin, et al. Preparation and properties of macroporous superabsorbent composite[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(3):196–204.
- [11] Chen Haiming, Huang He. Fast-swelling superabsorbent polymers with polymerizable macromolecular surfactant as crosslinker[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(47):doi:10.1002/app.44173.
- [12] Hasan M R M, You Zhanping, Yang Xu, et al. Quantification of physicochemical properties, activation energy, and temperature susceptibility of foamed asphalt binders[J]. Construction and Building Materials, 2017, 153:557–568.
- [13] Wang Shuying, Shi Xudong, Gan Zhihua, et al. Preparation of PLGA microspheres with different porous morphologies[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(1):128–136.
- [14] Chen Jun, Park H, Park K. Synthesis of superporous hydrogels: hydrogels with fast swelling and superabsorbent properties[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 1999, 44(1):53–62.
- [15] Behrouzi M, Moghadam P N. Synthesis of a new superabsorbent copolymer based on acrylic acid grafted onto carboxymethyl tragacanth[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 202:227–235.

宁波材料所在高分子复合材料 3D 打印方面取得进展

随着科技的不断发展进步,3D 打印技术作为一种全新的数字化模拟制造技术应运而生并迅速发展。其中,熔融沉积技术具有设备简单、工艺洁净、运行成本低且不产生过多加工残留物等优点,被广泛应用于快速原型和教育等领域。但现有的熔融沉积材料主要以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)和聚乳酸(PLA)等通用塑料为主,需要针对工业产品制造开发适合高强度工程塑料等材料的 3D 打印成型技术。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所增材制造重点实验室许高杰团队针对高性能工程塑料 3D 打印技术开展了一系列研究工作。选取了具有高坚韧度和抗疲劳特性的半晶态尼龙 12 (PA12) 和高强度聚醚酰亚胺作为基体,研究了熔体流变特性对熔融长丝烧结特性的影响,对高性能工程塑料的 3D 打印工艺参数、工业可用性进行了研究。研究发现,半结晶高分子具有较好的流变性能和快速烧结特性,在合适的打印条件下能够获得接近注塑件的力学性能。拓展了高

温高强度工程塑料在熔融沉积技术中的应用。

由于熔融沉积层层叠加成型过程产生的空隙会不可避免地降低 3D 打印产品的力学强度,严重制约了熔融沉积技术的应用推广。研究人员在工艺研究的基础上,开发了 PA12 / 氧化石墨烯、PA12 / 碳纤维复合材料。研究发现,两种填料在熔融沉积成型过程中可实现取向分布,不仅有效提高了产品的力学强度,还能对产品的热导率进行灵活调控。

最近,研究人员以 PLA 为基体,以热塑性聚氨酯(PUR-T)为填料,通过熔融沉积技术的整个加工流程实现了弹性体 PUR-T 原位成纤,纤维状 PUR-T 的平均长度可以实现从 67.24 ~ 103.72 μm 的精准调控。同时, PUR-T 成纤有效改善了其与 PLA 基体的界面结合力。研究发现,3D 打印形成的网格状 PUR-T 可有效补偿打印空隙对打印件力学强度的弱化效应,使产品的韧性达到甚至超过注塑水平。该熔融沉积原位纤维技术为制备高韧性 PLA 复杂结构零件提供了简便有效的方法。(慧聪网)