

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.014

聚丙烯酸-丙烯酰胺交联微球的制备及吸水性能

李静¹, 辜兴悦², 李瑞海²

(1. 成都工业学院机械工程学院, 成都 611730; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)作为单体, N, N-亚甲基丙烯酰胺(MBA)作为交联剂, 利用反向悬浮聚合法制备聚丙烯酸-丙烯酰胺(PAA-AM)交联微球, 研究了单体配比、交联剂用量、分散剂浓度、搅拌速度、AA中和度对交联微球吸水性能的影响。结果表明, 当单体中AM的质量分数为60%、交联剂用量为1%、AA中和度为80%、分散剂浓度为1%、搅拌速度为350 r/min, 交联微球的吸水倍率分别达到最大值450.77, 426.83, 426.83, 426.83, 424.23 g/g。

关键词: 丙烯酸; 丙烯酰胺; 交联微球; 反向悬浮聚合; 吸水倍率

中图分类号: TQ326.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0066-04

Preparation and Water Absorption Properties of Crosslinked Microspheres of PAA-AM

Li Jing¹, Gu Xingyue², Li Ruihai²

(1. Mechanical Engineering Department, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China;

2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The crosslink micro-spheres were prepared based on the monomers of acrylamide (AM), acrylic acid and the cross-linking agent of N, N-Methylene bisacrylamide by inverse suspension process. Effects of monomer ratio, content of crosslinking agent, dispersant concentration, stirring rate and neutralization degree of acrylic acid on the water absorption of crosslink micro-spheres were studied. The experimental results show that the dosage of AM 60%, dosage of cross-linking agent 1%, neutralization degree of acrylic acid 80%, dispersant concentration 1% and stirring speed 350 r/min, water absorption reach the maximum value 450.77, 426.83, 426.83, 426.83, 424.23 g/g respectively.

Keywords: acrylic acid; acrylamide; crosslink micro-spheres; inverse suspension polymerization; water absorbency

吸水微球^[1]是以水溶性单体的均聚物或共聚物为骨架的微球粒子, 具有良好的亲水性。新型丙烯酸酯型交联聚合物微球调剖技术在采油工程中迅速发展^[2-4], 由反相微乳液聚合得到的纳米级交联聚合物分散颗粒可用于油田污水配制, 具有耐温、耐盐、成本低廉等优点^[2-3], 在油田应用广泛。现阶段比较成熟的制备吸水微球方法是反相悬浮聚合工艺^[5]。反相悬浮聚合是将溶有交联剂、水溶性单体以及引发剂溶液在有机溶剂中在分散剂作用下分散成小液滴, 然后在小液滴内进行单体聚合^[6]。相比本体聚合和水溶液聚合, 反应条件温和, 副反应少^[7]。因此, 反相悬浮聚合法制备丙烯酸类、丙烯酰胺类等吸水微球已成为国内外研究的重要方向^[8-11]。

笔者利用反相悬浮聚合法制备了聚丙烯酸-丙烯酰胺(PAA-AM)交联微球, 讨论了单体配比、交联剂用量、分散剂浓度、搅拌速度、丙烯酸(AA)中和度对交联微球吸水性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

AA、丙烯酰胺(AM)、N, N-亚甲基丙烯酰胺(MBA)、司班-80、司班-60、环己烷、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、无水乙醇、氢氧化钠: 分析纯, 成都科龙化工试剂厂;

去离子水: 自制。

1.2 主要设备及仪器

恒温磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限公司;

恒温数显搅拌器: S212-90 型, 上海申生科技有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9075A 型, 上海齐欣科学仪器有限公司;

电子分析天平: JA-2003 型, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司;

联系人: 李静, 讲师, 主要从事高分子材料的合成与改性研究

收稿日期: 2016-07-01

循环水式真空泵:SHZ-D(Ⅲ)型,巩义市予华仪器有限公司。

1.3 (PAA-AM) 交联微球的制备

通过反相悬浮聚合制备 (PAA-AM) 交联微球。在配有冷凝回流、恒温数显搅拌器的三口烧瓶中加入司班-60 粉末,再将溶有司班-80 的环己烷加入三口烧瓶中,置于 50℃ 恒温水浴中在低速搅拌下使司班-60 溶解于环己烷中,形成透明溶液后降温至室温。称取氢氧化钠和 AA 分别溶于去离子水中,冰浴下中和,再加入 AM 及交联剂 MBA,室温下溶解后加入装有环己烷的三口烧瓶中,调节恒温数显搅拌器至一定速度,通氮气排氧 20 min。加入引发剂组分一过硫酸铵,升温至 35℃,0.5 h 后加入引发剂组分二亚硫酸氢钠,通氮气 1 h 后停止通氮。恒温下反应 5 h,停止,分离产物和油相,环己烷回收再利用,将产物在无水乙醇中浸泡 24 h,使吸附在产物上的分散剂司班-60 和司班-80 及未反应的单体溶解后被分离,之后经真空抽滤机抽滤,置于 60℃ 恒温烘箱中烘 24 h 后收样。

1.4 性能测试

吸水率测定:称取一定量烘干后的微球,置于 100 g 二次蒸馏水中,静置 48 h。先用蒸馏水润湿漏斗中的干滤纸,待其不再滴水后测量润湿后滤纸的质量,再将吸水溶胀后的微球倒入装入同一滤纸的漏斗中过滤,不再滴水后称量滤纸与微球总重,测定其溶胀平衡后吸水倍率的大小。吸水倍率计算公式为:

吸水倍率 (g/g) = (滤纸和吸水后微球总质量 - 湿滤纸质量 - 干燥聚合物质量) / 干燥聚合物质量

2 结果与讨论

2.1 单体比对交联微球吸水性能的影响

不同单体配比时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率见表 1。

表 1 不同单体配比时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率

AM 质量 分数 / %	平均湿滤纸 质量 / g	微球吸水后 与滤纸平均 总质量 / g	平均干微球 质量 / g	吸水倍率 / (g · g ⁻¹)
30	4.125	33.821 28	0.102	290.14
40	4.086	40.306 62	0.101	357.62
50	4.133	47.771 66	0.102	426.83
60	4.108	50.640 31	0.103	450.77
70	4.097	49.501 32	0.104	435.58

以所得的吸水倍率对单体中 AM 的质量分数作图,如图 1 所示。

由图 1 可知,微球的吸水倍率随着单体中 AM

的质量分数的增加呈现先上升后降低趋势,这是因为随着 AM 的增多,酰胺基与羧基会产生协同作用,削弱吸水树脂吸水过程中的同离子效应,使微球的吸水能力增强,吸水倍率增大。但当 AM 增大到一定程度,分子链上 AA 的含量降低,相应的聚合物链上羧酸盐含量降低,Na⁺ 离子含量降低使网络内外的渗透压降低,吸水倍率由此降低。当 AM 含量占单体总质量的 60% 时,微球的吸水性能最好,吸水倍率最高,为 450.77 g/g。

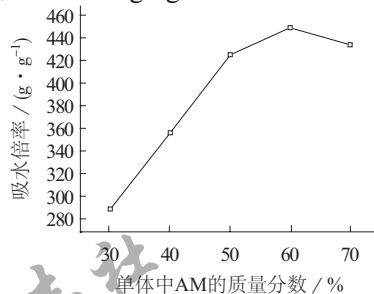


图 1 不同 AM 的质量分数时交联微球的吸水倍率

2.2 交联剂用量对交联微球吸水性能的影响

交联剂 MBA 用量与聚合物网络结构密切相关,交联网络对微球的吸水率有着直接影响。表 2 为 MBA 用量不同时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率。

表 2 MBA 不同用量时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率

MBA 用量 / %	平均湿滤纸 质量 / g	微球吸水后 与滤纸平均 总质量 / g	平均干微球 质量 / g	吸水倍率 / (g · g ⁻¹)
0.5	4.105	43.125 8	0.104	374.2
1	4.186	47.824 66	0.102	426.83
1.5	4.134	44.638 2	0.102	396.1
2	4.179	36.753 52	0.101	321.52
2.5	4.157	34.822	0.1	305.65

图 2 为 MBA 不同含量时交联微球的吸水倍率。

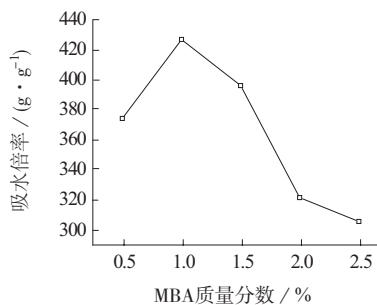


图 2 不同交联剂含量时交联微球的吸水倍率

由图 2 可知,微球的吸水倍率随着交联剂占单体质量分数百分比的增大呈现先升高趋势,当交联剂用量占单体质量 1% 时,吸水倍率达到最大,为 426.83 g/g。这是因为当交联剂用量较低时,根据 Flory 凝胶理论,聚合物的交联度不够时,不能够形

成足够的三维交联网络,微球中可能含有溶解度较高的 PAA-AM 树脂,在吸水过程中,这部分树脂溶解导致吸水率较低。随着交联剂用量增加,三维网络的完善度增强,水分子在网络结构内外渗透压的作用下进入微球中,并被较好地锁住,致使微球的吸水能力增强。当交联度超过一定值,聚合分子链上交联点太多,形成致密的聚合物三维网络,吸水后分子链的伸展受限,微球中所能容纳液体的空间减小,且溶胀性不好,液体难以进入树脂内部,吸水能力降低,微球的吸水倍率减小。

2.3 AA 中和度对交联微球吸水性能的影响

表 3 为 AA 不同中和度时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率。

表 3 AA 不同中和度时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率

AA 中和度 / %	平均湿滤纸质量 / g	微球吸水后与滤纸平均总质量 / g	平均干微球质量 / g	吸水倍率 / ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
65	4.117	33.095 02	0.103	280.34
70	4.134	37.013 54	0.101	324.54
75	4.159	44.840 79	0.101	401.79
80	4.076	48.998 15	0.105	426.83
85	4.088	43.734 38	0.102	387.69

图 3 为 AA 不同中和度时交联微球的吸水倍率。由图 3 可知,随着 AA 中和度的增加,微球的吸水倍率呈现先增大的趋势,吸水能力提高,这是因为 AA 为弱电解质,在水中会产生电离,随着中和度的改变,电离程度受到影响,聚合反应过程随之受到影响。AM 与 AA 是强放热反应的聚合反应,在反应过程中会产生大量的热。虽然在搅拌作用下,分散介质能带走热量,局部过热仍可能存在。在酸性条件下,引发剂的分解速率较快,局部过热现象更严重。当 AA 中和度为 80% 时,吸水倍率达到最大,为 426.83 g/g。

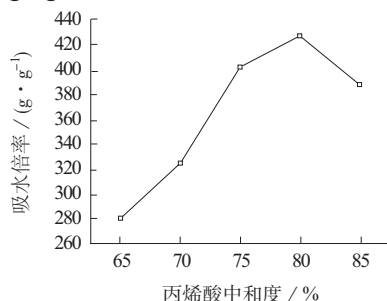


图 3 不同 AA 中和度时交联微球的吸水倍率

当 AA 的中和度过低时,一方面,AA 的活性大于丙烯酸盐,AA 含量高,聚合反应速度加快,AA 自身可能自聚,自由基链增长时期不易控制,容易暴聚,形成低分子量的聚合物,这部分聚合物遇水后容

易溶解,不能在微球中起到良好的保水性能,导致微球的吸水能力较低。另一方面,羧酸盐在水中电离呈羧酸根离子,离子键的排斥作用有助于帮助三维交联网络扩展,增大网络内外的渗透压。中和度低时,分子链上的羧酸盐的含量较低,阴离子之间的排斥作用较弱,三维网络的伸展趋势减小,吸水能力低。随着中和度的增加,羧酸根离子密度增大,高分子网络伸展,内外渗透压增大,吸水能力增强。但中和度过高,丙烯酸盐反应活性低,聚合速率降低,所得聚合物分子量降低,且分子链上羧酸根离子过多会导致产物水溶性增大,吸水倍率下降。

2.4 分散剂浓度对交联微球吸水性能的影响

表 4 为分散剂 (司班 -60 和司班 -80) 不同浓度时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率。

表 4 分散剂不同浓度时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率

分散剂浓度 / %	平均湿滤纸质量 / g	微球吸水后与滤纸平均总质量 / g	平均干微球质量 / g	吸水倍率 / ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
0.6	4.155	29.070 69	0.101	245.69
0.8	4.106	32.968 77	0.101	284.77
1	4.058	48.552 32	0.104	426.83
1.2	4.173	47.365 8	0.105	410.36
1.4	4.069	45.025 06	0.102	400.53

图 4 为不同分散剂浓度时交联微球的吸水倍率。

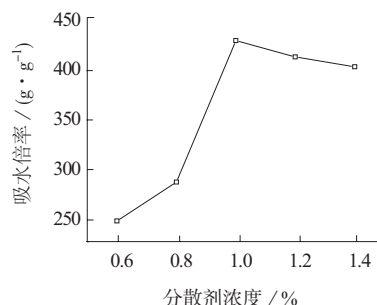


图 4 不同分散剂浓度时交联微球的吸水倍率

由图 4 可知,随着分散剂浓度的增大,微球的吸水倍率呈现先增大后缓慢减小的趋势。随着分散剂浓度从 0.6% 逐步增加到 1%,微球的吸水能力快速增长,这是因为分散剂浓度较低时,反应体系的稳定性不好,液滴在聚合时不稳定,影响其吸水性,随着分散剂浓度增加,环己烷与水之间的表面张力降低,反应体系稳定性增加,液滴中的聚合反应进行良好,微球的吸水倍率增大。当分散剂浓度为 1% 时,吸水倍率达到最大,为 426.83 g/g。当分散剂浓度增加到 1% 之后,对环己烷的表面张力影响不明显,但会使体系中水相更分散,使液滴更小,微球相对分子量受到影响,吸水倍率有所下降,但趋势不很明显。

2.5 搅拌速度对交联微球吸水性能的影响

不同搅拌速度时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率见表5。

表5 不同搅拌速度时交联微球吸水前后质量及其吸水倍率

搅拌速度 / ($r \cdot \min^{-1}$)	平均湿滤 纸质量 /g	微球吸水后 与滤纸平均 总质量 /g	平均干微球 质量 /g	吸水倍率 / ($g \cdot g^{-1}$)
300	4.113	39.260 72	0.103	340.24
325	4.124	43.155 32	0.102	381.66
350	4.099	46.622	0.1	424.23
375	4.023	45.395 01	0.103	400.67
400	4.044	43.987 2	0.102	390.6
425	4.062	44.067	0.105	380

图5为不同搅拌速度时交联微球的吸水倍率。由图5可知,随着搅拌速度的增大,微球吸水倍率呈现先增大后减小的趋势,当搅拌速度为350 r/min时,微球的吸水倍率最大,为424.23 g/g。这是因为在搅拌速度较低时,剪切作用不强,液滴间容易聚并生成凝胶,且传热效果较差,局部过热使分子量降低,吸水倍率降低。当搅拌速度适中时,液滴在环己烷中能较好分散,聚合产生的热也能及时排走,聚合反应平缓,有助于微球形成相对分子量高的网络交联结构,吸水倍率增大。当搅拌速度过快,对液滴的剪切作用过强,液滴被分散和液滴间聚并的机率都增大,网络结构因为被分散而被破坏,再聚并形成的网络结构不完整,导致微球的吸水倍率降低。

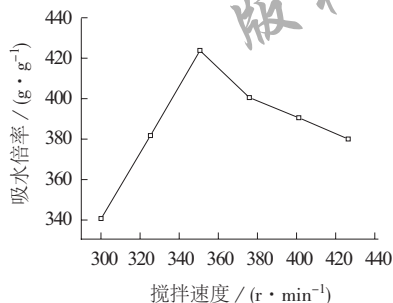


图5 不同搅拌速度时交联微球的吸水倍率

3 结论

(1) 分别增加单体中AM的质量分数、交联剂用量、AA中和度、分散剂浓度及搅拌速度,交联微球的吸水倍率均为开始随之增加,达到一定数值后随之降低。

(2) 当单体中AM质量分数为60%、交联剂用量1%、AA中和度为80%、分散剂浓度为1%、搅拌速度为350 r/min,交联微球吸水倍率分别达到最大值450.77,426.83,426.83,426.83,424.23 g/g。

参考文献

[1] 柳华杰,步玉环,王春雨. 双分散反相悬浮聚合制备吸水微球方

法及装置[J]. 化工学报,2013,64(9):3460-3466.

- Liu Hua-jie, Bu Yuhuan, Wang Chunyu. Preparation of water-absorbing microspheres by double dispersion inverse suspension polymerization and self-designing equipment[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2013, 64(9):3460-3466.
- [2] Motte L, Petit C, Boulanger L. Calorimetric studies on the structure of microemulsion with nonionic surfactants[J]. Langmuir, 1992, 8(4):1049-1053.
- [3] Zhang Yunxia, Li Tielong, Jin Zhao-hui, et al. Synthesis of nanoiron by microemulsion with Span / Tween as mixed surfactants for reduction of nitrate in water[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2007, 1(4):466-470.
- [4] Mohammad J, Zohuriaan M, Kourosh K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review[J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(6):451-477.
- [5] 余响林,饶聪,秦天,等. 反相悬浮聚合法制备高吸水树脂研究进展[J]. 化工新型材料, 2014(10):20-24.
- Yu Xianglin, Rao Cong, Qin Tian, et al. Research progress of superabsorbent polymer by inverse suspension polymerization[J]. New Chemical Materials, 2014(10):20-24.
- [6] Mayoux C, Dandurand J, Ricard A, et al. Inverse suspension polymerization of sodium acrylate: Synthesis and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77:2621-2630.
- [7] 刘海峰,薛屏. 反向悬浮聚合技术的研究进展与应用[J]. 应用化工, 2005, 34(8):460-463.
- Liu Haifeng, Xue Ping. Study and application of inverse suspension polymerization technique[J]. Applied Chemical Industry, 2005, 34(8):460-463.
- [8] Mohammad J, Zohuriaan M, Kourosh K. Superabsorbent polymer materials: A review[J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(6):451-477.
- [9] 骆小虎,林梅钦,董朝霞,等. 交联聚合物溶液封堵性质的影响因素研究[J]. 膜科学与技术, 2006, 26(1):88-90.
- Luo Xiaohu, Lin Meiqin, Dong Chaoxia, et al. Study on influencing factors for plugging performance of LPS[J]. Membrane Science and technology, 2006, 26(1):88-90.
- [10] 马敬昆,蒋庆哲,王永宁,等. 交联聚合物微球的制备及岩心封堵性能研究[J]. 石油钻采工艺, 2010, 32(2):84-88.
- Ma Jingkun, Jiang Qingzhe, Wang Yongning, et al. Preparation of crosslinked polymer microsphere and plugging performance study[J]. Oil Drilling and Production Technology, 2010, 32(2):84-88.
- [11] 唐宏科,陈均志. 反相悬浮法制备AA-AM共聚耐盐高吸水性树脂[J]. 合成化学, 2004, 12(3):293-296.
- Tang Hongke, Chen Junzhi. Preparation of AA-AM copolymer used as a halotolerant super absorbent resin by inverse suspension method[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2004, 12(3):293-296.