

耐温耐盐可降解改性丙烯酸吸水树脂的制备及其性能研究

丁小珂 李霞 赵子骏 陈来 廖露红
宁巧 高源 张文龙 沈炫琿 陈以会

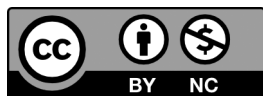
重庆科技学院化学化工学院, 重庆

摘要 | 为了提高丙烯酸吸水树脂盐溶液和相对高温环境中的吸液能力, 本文以含有耐盐基团的 2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸 (AMPS)、耐温官能团的 N-乙基吡咯烷酮 (NVP) 和羧甲基纤维素钠 (CMC) 为改性剂, 得到改性聚丙烯酸 (PAA) 吸水树脂。实验结果表明, 当丙烯酸 (AA) 用量为 21%, 中和度 66%, 交联剂为 0.04%, 引发剂 0.5%, AMPS 和 NVP 分别为 AA 用量的 30% 和 5.7% 时, 改性 PAA 树脂在生理盐水中的吸水倍率从改性前的 20g/g 提高到 91 g/g, 在 2000mg/L 的 NaCl 中仍吸水 77 g/g; 在人工尿液和人工血液中的吸水倍率分别为 115 g/g 和 89 g/g; 在 55°C 的去离子水中的吸水倍率从改性前的 524 g/g 提高到 2215 g/g; 在 37°C, 纤维素酶的作用下, 4d 改性 PAA 吸水树脂降解率高达 72%。由此可见, 改性能够提高 PAA 的吸水、耐温、耐盐和可降解性。

关键词 | 丙烯酸改性吸水树脂; NVP; AMPS; 耐温; 耐盐

Copyright © 2022 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



通信作者: 陈以会 (1973-), 女, 土家族, 重庆石柱人, 博士, 重庆科技学院化学化工学院副教授, 研究方向: 高分子材料结构与性能研究。

文章引用: 丁小珂, 李霞, 赵子骏, 等. 耐温耐盐可降解改性丙烯酸吸水树脂的制备及其性能研究 [J]. 材料科学与工程, 2022, 4 (3): 1-13.

<https://doi.org/10.35534/mse.0403001>

1 引言

丙烯酸吸水树脂(PAA)由于其分子链上含有大量的亲水基团且具有独特的三维网络结构,能够吸收的水分是自身重量的数百倍甚至更高,并能将水分锁住,即使在外力作用下不容易失去吸收的水分,因此得到广泛应用^[1]。但未改性的丙烯酸吸水树脂在热水、矿物质水中的吸水能力不足和不易降解等缺点^[2-3],限制了其作为卫生巾和纸尿裤芯体材料的应用,因此通常需对其进行改性。

付艳梅等以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和二甲基二烯丙基氯化铵为改性单体,制备了改性的PAA吸水性树脂,试验结果显示,改性PAA在去离子水、0.9%氯化钠溶液、2%氯化钠溶液和5%氯化钠溶液中的吸水倍率分别为500 g/g, 200 g/g, 150 g/g和60 g/g^[4]。李坤等以淀粉最为接枝母体,以AA和AMPS为单体,制备得到接枝改性PAA树脂,其在蒸馏水中的吸水倍率为974 g/g,吸盐水倍率可达316 g/g^[5]。陈密峰等以AMPS为改性单体,制备的共聚改性PAA吸水树脂,其在去离子水和生理盐水中的吸水倍率分别为1070 g/g和220 g/g,抗电解质能力得到提高^[6]。梁美玲等以羧甲基纤维钠(CMC)和AMPS为改性剂,制备的CMC/AMPS改性PAA高吸水性树脂,其在去离子水和生理盐水中的吸水倍率分别为1239.7 g/g和105 g/g^[7]。于永金等以AMPS、丙烯酰胺(AM)和N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)为单体,制备的AMPS/AM/NVP三元共聚物具有良好的抗高温抗盐性能^[8]。NVP引入到二乙烯基乙二醇分子结构中,合成了水基钻井液核心材料抗高温二元共聚抑制剂,结果表明聚合物耐温达到200℃以上^[9]。

NVP引入油田制备耐高温助剂研究的比较多,但关于将NVP引入丙烯酸吸水树脂研究的鲜有报道,AMPS作为耐盐单体引入丙烯酸吸水树脂,能提高丙烯酸树脂的吸水和耐盐能力。因此,本研究以AMPS、NVP和CMC为改性剂,制备耐温、耐盐和可降解吸水树脂,考察了NVP和AMPS对PAA树脂在去离子水中、人工血液、人工尿液和高温水中的吸水倍率的影响。

2 实验部分

2.1 主要仪器和药品

丙烯酸、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)、氢氧化钠(片状)和过硫酸

钾 (KPS), 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基 -1- 丙烷磺酸 (AMPS) 和乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 分析纯, 成都格雷西亚化学技术有限公司。

2.2 丙烯酸吸水树脂的制备

准确量取一定量的 AA 溶液, 加入三颈瓶中, 用恒压滴加漏斗将配好的 NaOH 溶液逐滴加入, 与 AA 中和半小时左右 (改性时首加 AMPS, 然后加 NVP, 最后加 CMC)。将 0.10 g NMBA 配置成 100 ml 溶液, 按比例量取一定量的 NMBA 溶液。将水浴锅的温度升至 65℃ 左右, 用恒压滴加漏斗将 KPS 溶液加入三颈瓶中, 反应 2 h 后停止反应, 得到深棕色具有一定黏度和流动性液体, 将其倒入培养皿中, 然后放入烘箱中, 于 120℃ 烘干, 备用。

2.3 丙烯酸吸水树脂吸水性能的测试

将烘干过后的丙烯酸吸水树脂用多功能粉碎机粉碎, 得到细小颗粒状吸水树脂, 用电子天平称取 0.10 g 或者 0.05 g 产品放入茶叶袋中, 贴上标签, 然后放入适量的蒸馏水 (或者其它溶液) 中吸水 24 h 后, 吸水树脂差不多完全溶胀, 拿出茶叶袋, 挤出多余的水, 进行称量, 按公式 1 进行计算

下式计算:

$$Q = \frac{(m_2 - m_1 - m_0)}{m_0} \quad (1)$$

m_0 ——吸水树脂干产品质量, 单位 g

m_1 ——湿茶叶袋质量, 单位 g

m_2 ——吸液平衡后产品和湿茶叶的总质量, 单位 g

Q ——吸水倍率, 单位 g/g

2.4 丙烯酸吸水树脂保水率的测试

保水率是评价吸水树脂凝胶保水性能的技术指标^[10]。称取 0.02 g 吸水树脂装入茶叶袋中, 放入装有蒸馏水的烧杯中吸水 24 h 后, 称量吸水过后茶叶袋和吸水树脂的总质量, 然后将茶叶袋和吸水树脂一起放入烘干过后的烧杯中, 让

其水分，自然蒸发然后每隔一段时间测其质量，按下式计算保水率 G ：

$$G = \frac{(M_0 - (M_1 - M_2))}{M_0} \quad (2)$$

G ：保水率，%；

M_0 ：吸水至饱和的吸水树脂质量，g；

M_1 ：吸水至饱和的吸水树脂和培养皿的总质量，g；

M_2 ：水分蒸发后吸水树脂和培养皿的总质量，g

2.5 人工血液中的改性 PAA 树脂的吸水倍率测试

准确称量氯化钠 1.00 g、丙三醇 10.00 g、羧甲基纤维素钠 0.46 g、碳酸钙 0.40 g，放入烧杯中，用量筒量取 88.14 ml 的去离子水，电子搅拌器搅拌 1 h，直至体颗粒基本完全溶解，得到乳白色溶液，配制成人工血液，待用，称量 0.10 g PAA 吸水树脂装入茶叶袋，放入人工血液中吸液 24 h。

2.6 人工尿液中改性 PAA 树脂吸水倍率的测试

准确称量 0.80 g 氯化钠、尿素 1.94 g、硫酸镁 0.05 g 以及氯化钙 0.06 g，放入大烧杯中，用量筒量取 97.15 ml 去离子水，倒入装有药品的烧杯中，用玻璃棒搅拌至固体颗粒完全溶解，配制成人工尿液，待用，称量 0.10 g PAA 吸水树脂装入茶叶袋，放入人工血液中吸液 24 h。

2.7 PAA 吸水树脂耐温吸水能力测试

称量 0.02 g PAA 树脂，装入茶叶袋中，贴上标签，放入去离子水中，分别在温度为 45℃、55℃、65℃、75℃ 时，测量吸水树脂的吸水倍率。

2.8 PAA 降解性能测试

由于土埋法时间较长，通过使用纤维素酶配成质量分数为 0.5% 的纤维素酶溶液对吸水树脂进行降解的测定可明显缩短降解时间。

取两个 250 ml 的烧杯分别配制质量分数为 0.5% 的纤维素酶溶液，将两个烧杯分别放在 37℃ 的水浴锅中 和 室温内。称取两份 0.1 g 的改性前的 PAA 与 改性

后的 PAA，放入蒸馏水中；样品吸饱水后称得质量为 M 。将吸饱水后的树脂分成两份，每一份中有一个未改性与一个改性后的样品，将两份产品同时放入配制好的两份纤维素酶溶液中。每隔 24h 测量一次茶袋的质量 m 。

3 结果与讨论

3.1 AMPS 对改性 PAA 吸水树脂吸水性能的影响

图 1 是 AMPS 对改性 PAA 树脂吸水能力的影响。当 AMPS 的用量（占 AA 用量的质量百分数）低于 30% 时，随着 AMPS 用量逐渐增多，PAA 树脂的吸水倍率逐渐变大，当 $W(\text{AMPS})=30\%$ ， $Q(\text{max})=858\text{ g/g}$ ，但当 AMPS 用量超过 30% 后，随着 AMPS 用量的增多，吸水倍率却下降。原因是随着 AMPS 用量增加，聚合物网络中的丙磺酸数量增多，离子化程度升高^[11]；PAA 树脂吸水时电离出的阳离子数目也逐渐增加，网络结构中离子间的静电排斥力增大，网络内外渗透压增加^[12, 13]，使得树脂吸液的倍率增大。当 AMPS 的使用量为 AA 的 30% 时，三维有效网络结构数量最多，分子量和分子链段距离最适中，所以吸水倍率最大。当 AMPS 用量过大时，由于侧基上含有丙磺酸基团，位阻效应的存在导致网络结构不易形成，有效网络结构数量减少，因此吸水倍率下降。因此，最佳 AMPS 用量为 30%。

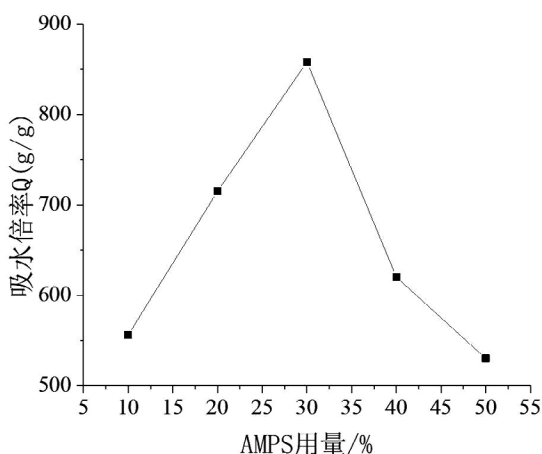


图 1 AMPS 用量对吸水倍率的影响

Figure 1 Effect of AMPS dosage on water absorption rate

3.2 NVP 对改性 PAA 吸水树脂吸水性能的影响

图 2 是 NVP 用量对 PAA 吸水树脂吸水能力的影响。由图可见, 当 $W(NVP) < 5.7\%$ 时, 随着 NVP 用量的逐渐增多, 吸水树脂的吸水倍率也逐渐增加; 当 $W(NVP) = 5.7\%$, $Q(\max) = 1366 \text{ g/g}$; 但 $W(NVP) > 5.7\%$ 后, 吸水倍率却下降。加入 NVP 吸水倍率提高是由于吡咯烷酮是亲水基团, 吡咯烷酮中的五元环是刚性结构, 使共聚物的网络结构较好, 加入随着 NVP 用量的增加, 亲水量增加, 所以吸水倍率增加。从图 2 中可看出, AMPS/NVP 共同改性的 PAA 最大吸水倍率达到 1365 g/g , 同时, 对比图 1 只有 AMPS 单独改性的 PAA 最大吸水倍率为 858 g/g , 表明 NVP 和 AMPS 的协同效应能够增加 PAA 吸水树脂的吸水能力。

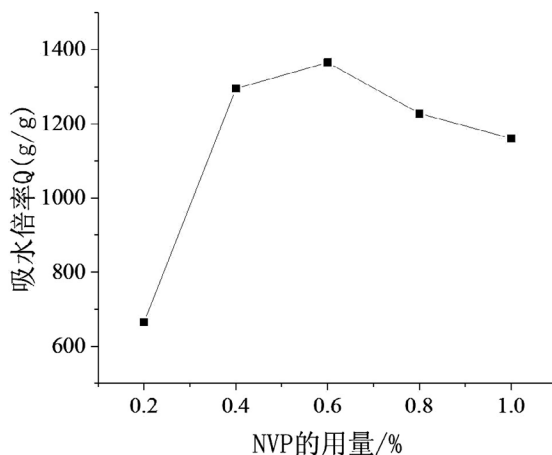


图 2 NVP 用量对吸水倍率的影响

Figure 2 Influence of NVP dosage on water absorption rate

3.3 AMPS 改性 PAA 对吸水树脂耐盐性能的影响

图 3 是 AMPS 对改性 PAA 吸水树脂耐盐性能的影响。如图 3 所示, 在 $0.2\% \text{ NaCl}$ 溶液中, PAA 吸水树脂的吸液能力从改性前的 85 g/g 提高到改性后的 138 g/g , 在 $2\% \text{ NaCl}$ 溶液中, PAA 的吸水倍率从改性前的 20 g/g 提高到改性后的 77 g/g , 同时, 还可以看到, 随着环境盐浓度的增高, PAA 树脂的吸水能力降低。实验结果表明, 含耐盐的磺酸基团 AMPS 共聚改性, 使 PAA 分子链侧基上引入耐盐基团, 从而能明显提高 PAA 吸水树脂的耐盐能力。

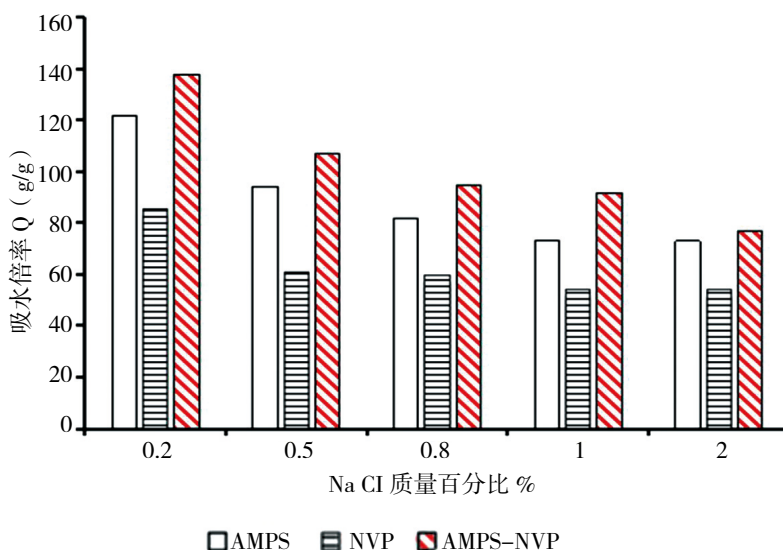


图3 氯化钠浓度对吸水倍率的影响

Figure 3 Effect of sodium chloride concentration on water absorption rate

3.4 NVP 对 PAA 吸水树脂耐温性能的影响

图4为NVP改性对PAA吸水树脂耐温性能的影响。由图4所示,常温下,PAA吸水树脂在去离子水中的吸水倍率从改性前的498 g/g提高到AMPS/NVP改性后的1365 g/g,同时AMPS或NVP改性对提高PAA吸水树脂耐温效果差不多900 g/g左右。但当环境温度升高到55℃时,AMPS/NVP改性后的PAA吸水倍率达到2215 g/g,同时,NVP和AMPS单独改性的PAA吸水倍率分别为1800 g/g和1300 g/g左右,由此可见,AMPS和NVP改性都能提高PAA的耐温性能,但NVP效果更明显一些。由于AMPS结构上具有庞大的侧基,能够在高温下能够保护酰胺基,阻止酰胺基团在高温下水解,提高聚合物高温下的稳定性^[13]。此外,由于NVP吡咯烷酮五元环是刚性基团,低温时,空间位阻大,分子运动能力弱,所以温度低时,网络结构不易扩展,树脂吸水能力低;高温时,吡咯烷酮五元环的运动能力增强,三维网络结构扩展,网络空间增大,吸水保水能力提高,保证了该聚合物具有良好的耐温性能^[14]。由此可见,NVP和AMPS改性,能提高PAA吸水树脂的耐温性能。

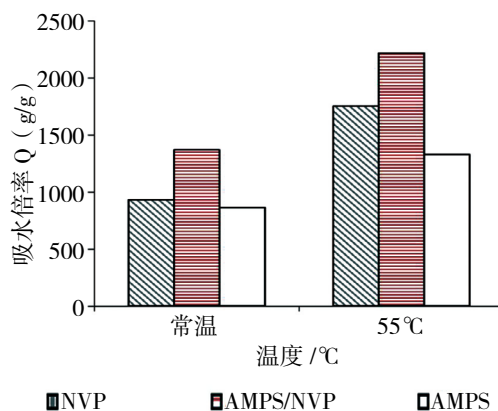


图 4 改性 PAA 耐温性能测试

Figure 4 Temperature resistance test of modified PAA

3.5 改性 PAA 树脂在人工血液和人工尿液中的吸水倍率

图 5 为改性 PAA 吸水树脂在人工血液和人工尿液中的吸液倍率。由图可见，改性 PAA 吸水树脂在人工尿液中的吸水倍率比在人工血液中的吸水倍率高，这是由于在相同条件下，人工尿液中的正离子浓度小于人工血液中的离子浓度，离子浓度的不同造成了差异，两种改性剂改性过后的吸水树脂在人工尿液中的吸水倍率仍能达到 115 g/g，在人工血液中达到 89 g/g，由此可见该系列产品可应用于生活用品，如：纸尿裤、女性卫生用品等。

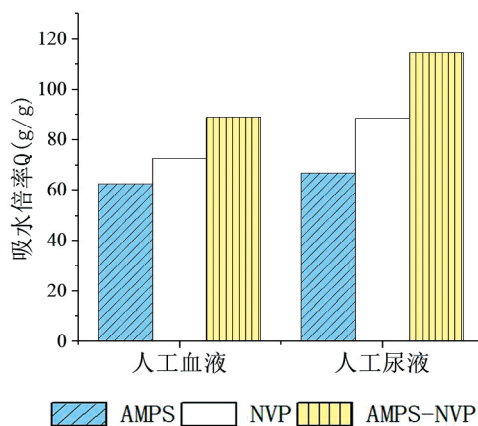


图 5 吸水树脂在不同液体中的吸液倍率

Figure 5 Absorbance ratio of absorbent resin in different liquids

3.6 AMPS 和 NVP 改性对 PAA 树脂吸水速率的影响

图 6 为改性 PAA 吸水速率的测定。选用 55℃ 为最适温度，将产品在 55℃ 下吸水 4 h，测吸水速率。如图 6 所示，加入 AMPS/NVP 改性剂后的产品吸水速率在刚开始半小时内，吸水倍率达到 554 g/g，一小时后吸水倍率达到 776 g/g，3 小时后吸水倍率达到 975 g/g，相比于单独 AMPS 或 NVP 改性剂提高的吸水倍率明显高出很多，吸水倍率在 55℃ 时吸水速率先增加得比较快，然后又缓慢增加。

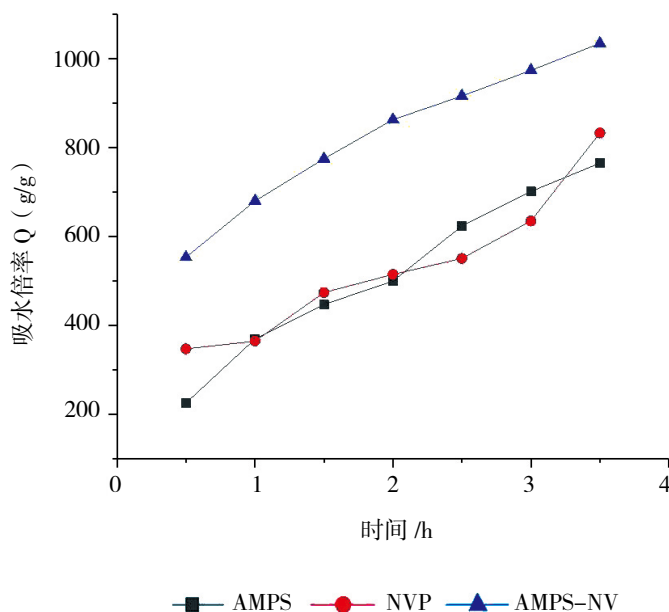


图 6 吸水速率 (55℃)

Figure 6 Water absorption rate (55℃)

3.7 AMPS 和 NVP 改性对 PAA 树脂保水率的影响

图 7 为 AMPS 和 NVP 改性对 PAA 树脂的保水率影响。如图所示，AMPS/NVP 改性后的吸水树脂吸水饱和后，在室温下放置 48 h 后，保水率为 86% 左右，而只有 AMPS 改性剂的吸水树脂的保水率在 82% 左右，NVP 改性的吸水树脂的保水率在 73%，由此说明 AMPS/NVP 共同改性，PAA 吸水树脂的保水性能更好。

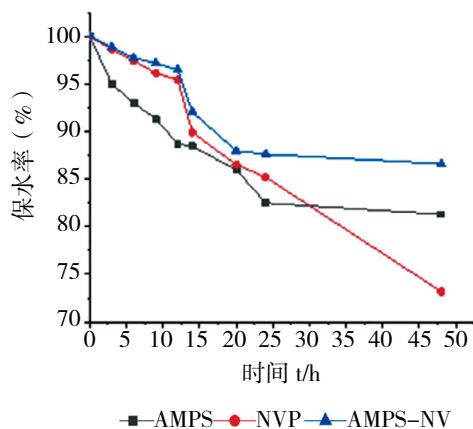


图7 保水率 (55°C)

Figure 7 Water retention rate (55°C)

3.8 CMC 改性对 PAA 树脂降解性能的影响

图8为CMC对PAA吸水树脂降解性能的影响。如图8所示,可明显对比出,加入CMC改性后的吸水树脂在纤维素酶溶液中的降解速度比未改性的吸水树脂降解速度更快。如室温下改性吸水树脂4d后降解了55%,未改性的只降解了21%;而在酶活性温度37°C下的降解速度又优于室温下的吸水树脂降解速度。

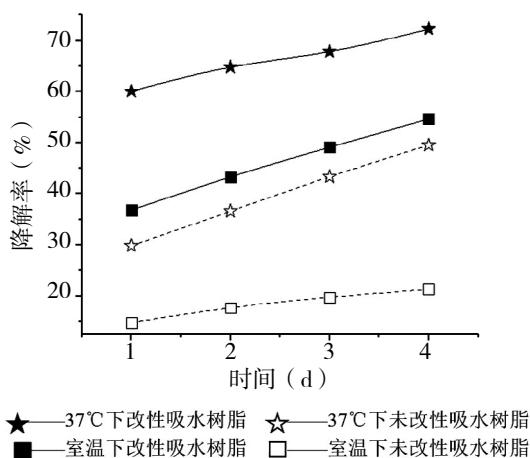


图8 纤维素酶溶液温度及是否加入 CMC 对吸水树脂降解率的影响

Figure 8 Influence of cellulase solution temperature and whether CMC is added on the degradation rate of absorbent resin

如图所示 4 d 后 37℃ 下改性吸水树脂降解率高达 72%，未改性的吸水树脂降解率达 49%，由此可见 CMC 改性能提高 PAA 树脂的降解性能。

4 结论

本论文以 AMPS、NVP 和可降解的天然高分子 CMC 为改性剂，制备得到了改性 PAA 吸水树脂，其耐温、耐盐和可降解性能都得到提高，其主要结论如下：

(1) 在常温下，AMPS 改性的 PAA 树脂，在去离子水和生理盐水的吸水倍率分别从改性前的 485 g/g 和 50 g/g 提高到改性后的 1365 g/g 和 114 g/g，在人工尿液和人工血液中的吸水倍率分别为 115 g/g 和 89 g/g。表明 AMPS 改性能明显的提高 PAA 的吸水能力和耐盐性能。

(2) 在 55℃ 条件下，改性 PAA 树脂的吸水倍率从室温的 1365 g 提高到 55℃ 的 2215 g/g，同时发现，AMPS/NVP 起协同作用的效果比单独改性效果强。0.5 h 吸水倍率可达 500 多倍和 48 h 的保水率达到 86%。

由此可见，AMPS 和 NVP 共聚改性制备的丙烯酸吸水树脂，具有较好的耐矿物质性能和高温吸水能力强的特点，同时具有吸液速率快和保水性能好，所以该材料可以应用于妇女的卫生巾和幼儿纸尿裤的芯体吸水材料，在中国如此大的幼儿和育龄妇女人数，因此具有广阔的市场应用前景。

参考文献

- [1] Kabiri K, Zohuriaan MJ. Porous superabsorbent hydrogel composites: Synthesis, morphology and swelling rate [J]. *Macromol Mater Eng*, 2004, 289: 653–661.
- [2] Lijie H, Yuanyuan C, Ming L. Preparation of superabsorbent resin from carboxymethyl cellulose grafted with acrylic acid by low-temperature plasma treatment [J]. *New Chemical Materials*, 2015, 9 (2): 2987–2999.
- [3] Xianqing Hou, Rong Li, Wenshou He, et al. Superabsorbent polymers influence soil physical properties and increase potato tuber yield in a dry-farming region [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18 (3): 816–826.

- [4] 付艳梅, 周爱军. 丙烯酸系高吸收性树脂的制备与研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.
- [5] 李坤, 陈泉良, 郑砚萍, 等. AA/AMPS-淀粉-有机改性蒙脱土 (OMMT) 复合耐盐性吸水树脂的制备及表征 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12 (6): 73-78.
- [6] 陈密峰, 张秀娟, 杨健茂, 等. AA/AMPS共聚型吸水树脂反相悬浮合成工艺研究 [J]. 功能高分子学报, 2002, 15 (4): 452-456.
- [7] 梁美玲, 彭进平, 刘超, 等. 水葫芦CMC/丙烯酸 (AA) /2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 高吸水性树脂的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44 (6): 237-239.
- [8] 于永金, 靳建洲, 刘丽雯, 等. 高温水泥浆降失水剂的研制与性能评价 [J]. 西部探矿工程, 2012 (4): 57-59.
- [9] 刘永贵. 含NVP的高温钻井液助剂的合成及在超深井中工程化应用 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [10] 孙宾宾, 杨博. 高吸水树脂产品吸水保水性能测试方法综述 [J]. 化学工程师, 2013, 27 (10): 30-33.
- [11] 陈新. 阴离子聚丙烯酰胺P (AM-IA-AMPS) 的制备及应用研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- [12] 冯依呈, 邹黎明, 许永静, 等. P (AA-co-AMPS) /Kaolin复合高吸水树脂的制备及结构性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2020, 43 (3): 22-26.
- [13] 胡茜. 微波辐射制备 (AA-AMPS-CMC) /MDS高吸水树脂及其性能研究 [D]. 湖北: 武汉工程大学, 2019.
- [14] 宋春雷, 安会勇, 张文德, 等. P (AM/AMPS/NVP) 降失水剂合成与耐温性能研究 [J]. 应用化工, 2009, 38 (9): 1254-1256.

Preparation and Properties of Temperature and Salt Resistant Degradable Modified Polyacrylic Acid Water Absorbent Resin

Ding Xiaoke Li Xia Zhao Zijun Chen Lai Liao Luhong Ning Qiao
Gao Yuan Zhang Wenlong Shen Xuanshen Chen Yihui

Chongqing Institute of Science, Chongqing Institute of Chemical Engineering, Chongqing

Abstract: In order to improve the water absorption ability of acrylic acid absorbent resin in salt solution and relatively high temperature environment, modified polyacrylic acid (PAA) absorbent resin was prepared by using 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid (AMPS), N-vinyl pyrrolidone (NVP) and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as modifiers. The results showed that when the amount of acrylic acid (AA) was 21%, the neutralization degree was 66%, crosslinking agent was 0.04%, initiator was 0.5%, amps and NVP were 30% and 5.7% of AA respectively, the water absorption rate of modified PAA resin in normal saline increased from 20g/g to 91g/g, and it still absorbed 77g/g in 2000mg/L NaCl. The water absorption rate in artificial urine and artificial blood was 115g/g and 89g/g, respectively. The water absorption ratio of deionized water at 55°C increased from 524g/g to 2215g/g. At 37°C, the degradation rate of modified PAA absorbent resin was as high as 72%. It can be seen that the modification can improve the water absorption, temperature resistance, salt resistance and biodegradability of PAA.

Key words: Modified polyacrylic acid absorbent resin; Temperature resistance; Salt resistance; Biodegradability