

用辐射技术制备丙烯酰胺与丙烯酸钠 共聚物水凝胶——超级吸水材料

李 谦 李东辉 全寿益 张自成

(中国科学院长春应用化学研究所)

李 美 荣

(黑龙江大学)

摘要 本文描述了丙烯酰胺-丙烯酸钠水溶液辐射共聚-交联制备共聚物水凝胶的研究。在共聚体系中加入少量非离子型表面活性剂,可把单体浓度由通常的20%上下提高到50%,聚合转化率和共聚物的特性粘数也都有相当程度的提高。这一体系经辐射共聚-交联后,可得到溶胀比 $>1,000$ 的共聚物水凝胶——超级吸水材料。这种共聚物水凝胶的溶胀比不仅受吸收剂量即交联密度的制约,而且与共聚物中羧钠基的含量有密切关系。

关键词 丙烯酰胺与丙烯酸钠辐射共聚;聚丙烯酰胺水凝胶;超级吸水材料;溶胀比。

引 言

水凝胶是用途十分广泛的一种新型高分子材料^[1]。我们在以前的报道^[2]中介绍了聚丙烯酰胺水凝胶的辐射合成方法及其有关性能。在该聚合体系中,水解度固定为1.70%(M/M),得到的水凝胶的溶胀比受吸收剂量即交联密度的制约,其最大溶胀比可达400上下。从结构上看,交联密度固然是影响水凝胶溶胀比的关键因素,但就聚丙烯酰胺水凝胶而言,水解度即羧钠基的含量直接影响到大分子链的舒展程度,也应该与水凝胶的溶胀比有密切关系。因此我们进行了丙烯酰胺(AM)与丙烯酸钠(AANa)辐射共聚-交联的研究,冀能得到高溶胀比水凝胶——超级吸水材料。

AM与AANa共聚,一般是在中浓度水溶液中进行,提高单体浓度,转化率急剧下降,而且容易交联。为了有利于生产,在保证高分子量和比较满意的聚合转化率的前提下,如何提高AM-AANa共聚体系的单体浓度,也是需要解决的一项研究课题。

实 验 方 法

1. 原料

(1) 丙烯酰胺:哈尔滨化工四厂提供的工业结晶产品,经丙酮重结晶,熔点 84°C 。(2) 丙烯酸:北京化工厂产品,化学纯,使用前经减压蒸馏,熔点 12.3°C 。(3) 氢氧化钠:天津试剂厂产品,分析纯。(4) 丙烯酰胺与N-特戊基丙烯酰胺的低分子量共聚物:作为聚合体系中的分散剂,用辐射聚合方法在实验室制备,其特性粘数 $[\eta] = 0.30 \text{ dl/g}$ 。

2. 辐射共聚-交联

共聚体系中用的丙烯酸钠, 系由丙烯酸按当量加入 NaOH 水溶液制得, 然后再与丙烯酰胺按不同克分子比配制成 50% 浓度的水溶液, 取一定量装入安瓿中, 抽空、充氮、封管, 用 ^{60}Co γ 射线辐照, 剂量率为 5.0 rad/s, 辐照温度为 31℃。辐照一定时间, 取样测定聚合转化率(用溴法测定双键含量), 及共聚物的特性粘数 $[\eta]$ ^[3]。共聚物继续用 ^{60}Co γ 射线辐照, 进行辐射交联, 即得到 AM-AANa 共聚物水凝胶。

3. 凝胶含量的测定

准确称取 0.20~0.25 g AM-AANa 交联共聚物, 置于 500ml 烧瓶中, 加 200ml 蒸馏水, 煮沸迴流抽提 1 小时, 如此反复换水抽提溶胶, 直至抽提液的粘度不再变化为止, 过滤, 用甲醇脱水, 在 105℃ 烘箱中干燥到恒重, 计算凝胶百分含量。

4. 溶胀比的测定

称取 0.20~0.25g AM-AANa 交联共聚物, 置于 1000ml 磨口三角瓶中, 加 800ml 蒸馏水, 在 40℃ 恒温烘箱中溶胀 72 小时后取出, 滤去水, 称重, 计算重量溶胀比和体积溶胀比。

结果与讨论

1. AM-AANa 辐射共聚

图 1 为 $[\text{AM}]:[\text{AANa}] = 70:30$, 单体浓度为 50% 的 AM-AANa 水溶液辐射共聚的转化率和共聚物的特性粘数与吸收剂量的关系曲线。从两组曲线可以明显看出, 共聚体系中不加分散剂时, 聚合转化率最高达到 90%, 此时共聚物的特性粘数为 16 dl/g, 继续加大剂量, 转化率变化不太明显, 但共聚物中已出现少量凝胶。当在共聚体系中加入 0.70% 丙烯酰胺与 N-特戊基丙烯酰胺的低分子量共聚物($[\eta] = 0.30 \text{ dl/g}$)作为分散剂时, 转化率可提高到 97%, 而共聚物的特性粘数与不加分散剂时相当。

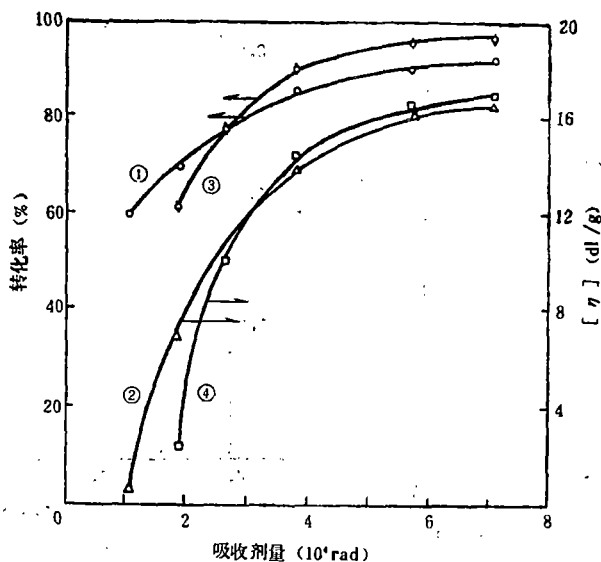


图 1 AM-AANa 水溶液辐射共聚转化率和共聚物的 $[\eta]$ 与吸收剂量的关系

聚合条件: 剂量率为 5.0 rad/s, 温度为 31℃。

①② 未加分散剂, ③④ 添加 0.70% 分散剂

改变分散剂添加量,共聚物的特性粘数还可提高。例如,当 $[AM]:[AANa] = 70:30, 80:20, 90:10$,体系中加入 0.40% 分散剂时,共聚物的特性粘数分别达到 27.43, 26.18 和 21.63 dl/g, 聚合转化率则保持在 95~97% 间。这一结果达到并超过了 B. L. Knight 等^[4] 在单体浓度为 21~22% 时进行 AM-AANa 水溶液辐射共聚达到的水平(转化率最高达到 93%, $[\eta] = 22.0 \sim 23.7$ dl/g)。

丙烯酰胺与 N-特戊基丙烯酰胺的低分子量共聚物是一种非离子型表面活性剂,在聚合过程中,由于有 N-特戊基这样一种大的疏水基团的存在,对增长着的活性分子链起着分散隔离作用,这就有利于活性分子链与单体间的反应,从而在高浓度的 AM-AANa 水溶液共聚体系中,聚合转化率和共聚物的特性粘数比不加分散剂时都有了相当程度的提高。

2. AM-AANa 交联共聚物的凝胶含量与吸收剂量的关系

以交联共聚物的 $S + \sqrt{S}$ (S 为溶胶分数) 对吸收剂量的倒数 $1/R$ 作图(见图 2), 得到了符合 Charlesby-Pinner 方程 $S + \sqrt{S} = P_0/q_0 + 1/(q_0 u_1 R)$ 的曲线, 式中 P_0 为单位剂量下的平均链断裂数与链的总数之比, q_0 为单位剂量下的平均链交联数与链的总数之比, u_1 为聚合物的平均聚合度。从曲线上可以推出 $[AM]:[AANa] = 70:30, 90:10$ 时的凝胶剂量分别为 1.96×10^5 和 3.98×10^5 rad。

3. AM-AANa 交联共聚物在水中的溶胀

AM-AANa 交联共聚物在水中吸水溶胀, 形成透明的水凝胶, 其溶胀速度随溶胀比不同而异。

图 3 为 AM-AANa 交联共聚物的溶胀比与吸收剂量的对数-对数标度关系曲线。 $[AM]/[AANa]$ 不同配比的三条曲线有着共同的趋势, 除在低剂量下链端效应不能忽略以及低溶胀比时发生的偏差外, 大部分实验点连成的直线的斜率均为 -0.6, 与 Flory 的溶胀理论曲线^[6] 是

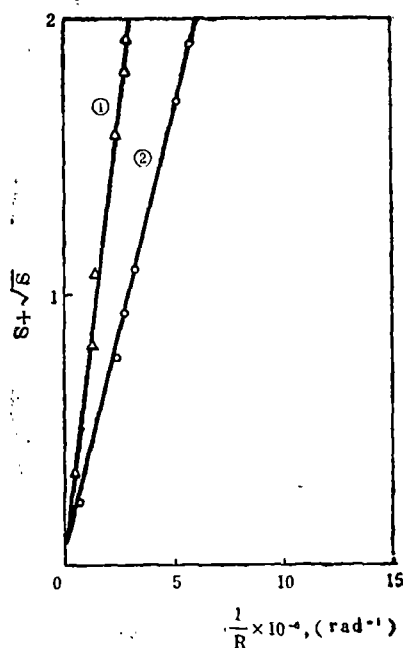


图 2 AM-AANa 辐射交联共聚物的 $S + \sqrt{S}$ 与 $1/R$ 的关系

- ① $[AM]:[AANa] = 90:10$
② $[AM]:[AANa] = 70:30$

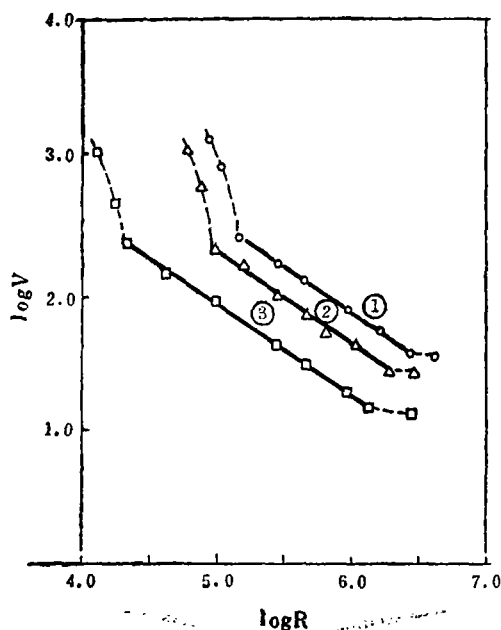


图 3 AM-AANa 交联共聚物的溶胀比与吸收剂量的对数-对数标度关系

R 为吸收剂量, V 为体积溶胀比

- ① $[AM]:[AANa] = 70:30$ ② $[AM]:[AANa] = 80:20$ ③ $[AM]:[AANa] = 90:10$

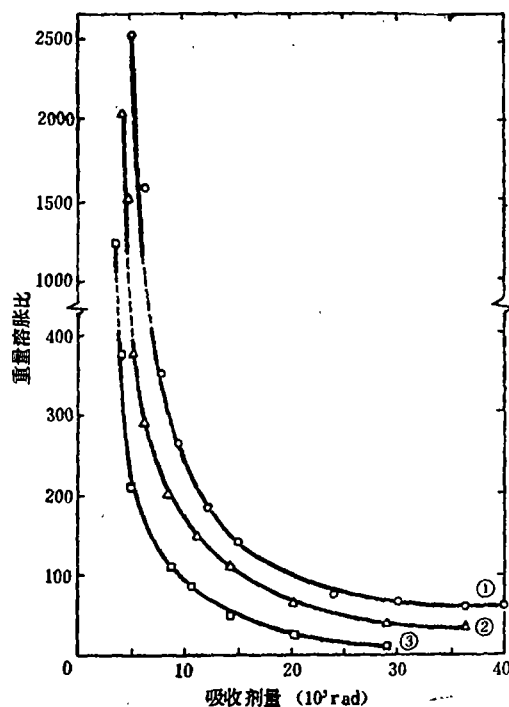


图4 AM-AANa 交联共聚物在水中的溶胀比与吸收剂量的关系

- ① $[AM]:[AANa] = 70:30$
 ② $[AM]:[AANa] = 80:20$
 ③ $[AM]:[AANa] = 90:10$

一致的。

从图3可以明显看出, AM-AANa 交联共聚物的溶胀比与吸收剂量有密切关系, 吸收剂量越大, 即交联密度越高, 也就是大分子链相邻交联链间的平均分子量越低, 其溶胀比也越小。

AM-AANa 交联共聚物的溶胀比与大分子链上的羧钠基含量间也同样存在着密切的关系。从图4中①、②、③三条曲线看, 羧钠基含量高的交联共聚物, 其溶胀比明显地高于羧钠基含量低的。再以 $[AM]:[AANa] = 70:30$ 和 $[AM]:[AANa] = 90:10$ 为例, 从图2上取 $S + \sqrt{S} = 0.6, 1.0, 1.4$ 三点(凝胶含量分别为82.0、62.0、38.5%), 在图4中与它们对应的溶胀比分别为180和60, 290和80, 380和105, 即在AM-AANa 交联共聚物中, 当凝胶含量相同时, 羧钠基含量高的溶胀比要高于羧钠基含量低的。这是因为羧钠基在水中容易解离, 形成羧基负离子, 由于羧基负离子间的静电排斥作用, 大分子链就由无规线团状态在不同程度上舒展开来, 在这种状态下, 交联网格内保持的水量就会比大分子链纠缠在一起时更多。在我们的实验范围内, 当 $[AM]:[AANa] = 70:30, 80:20, 90:10$ 时, 得到的交联共聚物的最大溶胀比分别为2510、2010、1250, 超过了国外报道的超级吸水材料——丙烯腈接枝到淀粉上然后水解得到产物^[6]的吸水能力。

结 论

(1) 在 AM-AANa 浓水溶液(50%)辐射共聚体系中添加少量丙烯酰胺与 N-特戊基丙烯酰胺

的低分子量共聚物 $[\eta] = 0.30 \text{ dl/g}$ 作为分散剂,可以提高聚合转化率和共聚物的特性粘度。

(2) AM-AANa 辐射共聚-交联得到的共聚物水凝胶在水中的溶胀比不仅取决于大分子链间的交联密度,而且与大分子链上的羧钠基含量有密切关系。这种共聚物水凝胶的吸水能力超过了目前国外报道的超级吸水材料的水平。

参 考 文 献

- [1] H. Singh, P. Vasudevan and A. R. Ray, *J. Sci. Ind. Res.*, 39(3), 162 (1980).
- [2] 张自成,李东辉,李谦,董宝城,高淑贤,田宝河,中国科学院长春应用化学研究所集刊, 17, 47~52 (1981)。
- [3] 程镭时,高分子通讯, 4 (3), 159 (1960)。
- [4] B. L. Knight, J. S. Rhudy and W. B. Gogarty, *U. S. Pat.*, 3 (973), 629 (1976)。
- [5] A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers," P. 155~157, Pergamon Press, Oxford·London·New York·Paris, 1960.
- [6] B. Ranby and C. Rodehed, *Polymer Bulletin.*, 5 (2), 87 (1981)。

(1983年4月13日收到)

PREPARATION OF COPOLYMER HYDROGELS BY RADIATION COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE AND SODIUM ACRYLATE—SUPER-WATER-ABSORBENT

Li Qian Li Donghui Quan Shouyi Zhang Zicheng
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Li Meirong
(Department of Chemistry, Heilongjiang University)

ABSTRACT Preparation of hydrogels by radiation copolymerization of acrylamide and sodium acrylate was investigated. Monomer concentration of mentioned system may be increased from 20 wt.% to 50 wt.% by adding small amount of non-ionic surfactant. The polymerization conversion and intrinsic viscosity of copolymers in high monomer concentration are greater than that in low monomer concentration to a certain extent. Radiation crosslinking of copolymer gives hydrogels having swelling ratio in water above 1,000. The swelling ratio of the copolymer-hydrogels depends not only on the crosslinking density, but also on the amount of $-\text{COONa}$ groups in macromolecular chains.

KEY WORDS Radiation copolymerization of acrylamide with sodium acrylate; Polyacrylamide hydrogels; High water absorbents; Swelling ratio.