



## 3种丙烯酸系列高吸水树脂的吸水性能

朱正 赵宇\* 张东真 汪阳 毕彩丰

(中国海洋大学化学化工学院,海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

**摘要** 采用反相悬浮聚合法合成了3种聚丙烯酸系列吸水树脂:聚丙烯酸钠(PAA)、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(P(AA/AM))和丙烯酸-马来酸酐共聚物(P(AA/MA))。对3种树脂的吸水性、保水性、耐候性和耐电解质等性能进行测试比较。结果表明,P(AA/MA)的吸水性能最优异,10 min内吸蒸馏水量可达3578.4 g/g;在一定的温度或压力范围内,3种树脂均有良好的保水性能,在不同温度下储存均能保持各自的吸水性;P(AA/MA)的耐电解质性能较为突出,吸生理盐水量可达107.2 g/g,其综合性能最好。

**关键词** 高吸水树脂,聚丙烯酸,反相悬浮,保水性能,吸水倍率

中图分类号:O632.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)11-1265-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20581

高吸水性树脂(Super Absorbent Polymer, SAP)是具有一定交联度的水溶胀型功能高分子聚合物。由于其分子链上含有如羧基、羟基和磺酸基等强吸水性基团,能吸收相当于自身重量上千倍的水且加压也不易失水。因其独特的吸水性能和保水性能,已被广泛应用于石油化工、水处理、农林园艺和卫生用品等领域<sup>[1-2]</sup>。吸水倍率和吸水速率是高吸水树脂的2个主要性能指标<sup>[3]</sup>,目前,在所研究的丙烯酸体系高吸水性树脂中很少有在这2个性能指标均达到较高水平的。吴莎莎<sup>[4]</sup>采用溶液聚合法分别合成了聚甲基丙烯酸(PAA)和聚甲基丙烯酸-丙烯酰胺 P(AA/AM)2种高吸水树脂,最大吸水量为1411 g/g;谢建军<sup>[5]</sup>采用同样的方法合成了高吸水性树脂 PAMA,吸水量为2451 g/g;Molu等<sup>[6]</sup>用丙烯酸和柱撑粘土共聚,合成的 Al-KSF-SA的吸水量达到了惊人的5700 g/g。这些产物的吸水量虽较高,但其吸水速率较慢,吸水饱和时间均在100 min左右。Qiu等<sup>[7]</sup>制备的丙烯酸、羧甲基纤维素和蒙脱土系列共聚物 PAA/mMMT,10 min可达到吸水饱和,但吸水倍率较低,最大仅为844 g/g。本文采用反相悬浮聚合法自制了3种聚丙烯酸类高吸水树脂,其中P(AA/MA)在10 min内即可达到其饱和吸水量3578.4 g/g,在吸水倍率和吸水速率上均达到了较高水平。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

HK-2C型超级恒温水浴(南京大学物理研究所);电动搅拌器(江苏省金坛市金城国盛实验仪器厂);101-1A型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);梅特勒-托利多 DETA-320 pH计(佛山市华洋仪器有限公司)。

丙烯酸(AA,天津市博迪化工有限公司)、丙烯酰胺(AM,天津市科密欧化学试剂有限公司)、马来酸酐(MA,天津市巴斯夫化工有限公司)、环己烷(天津市巴斯夫化工有限公司)、过硫酸铵(APS,天津市广成化学试剂有限公司)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA,天津市科密欧化学试剂有限公司)、尿素(U,天津市天大化工实验厂)、氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司)、氯化钠(天津市广成化学试剂有限公司)、Hypermer B261(英国 CRODA 公司)、氨水(烟台三和化学试剂有限公司)、无水乙醇(天津市富于精细化工有限公司),以上试剂均为分析纯。

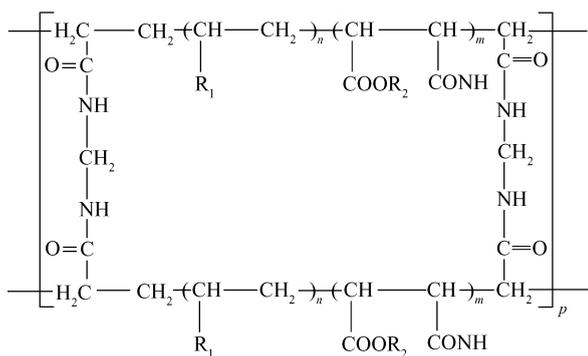
### 1.2 高吸水树脂的制备

1.2.1 PAA的合成 采用反相悬浮法。30℃水浴下,加入0.11 g分散剂 Hypermer B261 和分散介质环

己烷,搅拌 30 min;将 38 mL 用 NaOH 溶液中和至一定 pH 值的 AA 和 0.014 g 交联剂 NMBA 于烧杯中混合均匀,滴入反应体系;滴加 0.136 g 氧化还原引发剂 APS-U,将体系升温至 60 °C,反应 2 h;再将体系升温至 75 °C,共沸脱水 1 h;取出固体产物用乙醇洗涤,100 °C 干燥后,粉碎、过筛。

1.2.2 P(AA/AM)和 P(AA/MA)的合成 单体 AA 分别与共聚单体 AM 和经氨水部分中和的 MA (中和度为 1)溶液共聚,其余合成步骤同上。

上述 3 种 SAP 的结构式如 Scheme 1 所示。



PAA:  $m=0$ ;  $n=1,2,3,\dots$ ;  $R_1=\text{COOH}, \text{COONa}$

P(AA/AM):  $m=0$ ;  $n=1,2,3,\dots$ ;  $R_1=\text{COOH}, \text{COONa}, \text{CONH}$

P(AA/MA):  $m=1,2,3,\dots$ ;  $n=1,2,3,\dots$ ;  $R_1=\text{COOH}, \text{COONa}$ ;  $R_2=\text{H}, \text{Na}$

Scheme 1 Molecular formula of the three SAPs

## 1.3 性能

1.3.1 吸水倍率的测定 参照文献[8]方法:在 500 mL 烧杯(质量为  $m_0$ )中加入 0.1 g ( $m_1$ )样品,加入足量的去离子水,每隔 2 min 用孔径为 0.147 mm 不锈钢纱网过滤,至不再有自由水滤出为止,将吸水后的树脂转至原烧杯中,称重。

$$\text{吸水倍率}(Q) = \frac{m_t - m_0}{m_1} (\text{g/g})$$

式中, $Q$ 为不同时间段下树脂的吸水倍率(g/g), $m_t$ 为  $t$ 时刻吸水树脂的质量和烧杯的质量之和(g)。

1.3.2 保水性能的测定 参照文献[5]方法:

$$\text{保水率}(\%) = \frac{m_n - m_0}{m - m_0} \times 100$$

式中, $m$ 为树脂原始质量( $m_1$ )和烧杯质量( $m_0$ )之和(g), $m_n$ 为树脂吸水饱和后的质量和烧杯质量之和(g)。

1)不同温度条件下保水性能的测定:将烧杯中放入 100 g 左右吸水饱和的树脂,放入不同温度的恒温箱中,每隔一段时间测其质量变化,在同样条件下用蒸馏水作对比试验。

2)不同压力条件下保水性能的测定:将 50 g 吸水饱和的树脂放入下层放有纱布的布氏漏斗中,树脂上面放上可活动的盖子,盖上用砝码加压,测量不同质量砝码下树脂质量的变化。用吸水后的卫生纸作对比试验。

1.3.3 耐候性测试 观察储存温度对产物吸水性能和状态的影响。称取 3 份样品,一份放入牛角管中,置于冰箱的冷冻层,24 h 后测试其吸水性能;一份放入称量瓶中,置于 100 °C 的干燥箱中保存 24 h 后测试其吸水性能;一份放入坩埚中,置于 200 °C 的马福炉中保存 2 h 后测试其吸水性能。

1.3.4 耐电解质性能测试 测试吸水树脂在不同电解质环境中的吸水倍率和吸水速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸水倍率

由图 1 可知,3 个样品在前 2 min 时的吸水倍率已经超过了各自饱和吸水倍率的 50% 以上,在

10 min左右基本上达到吸水饱和, P(AA/MA) 在 10 min时的吸水倍率已达 3578.4 g/g。主要原因是共聚单体 AM 含有非离子基团—CONH, 与 AA 的—COOH发生协同作用而提高吸水速率<sup>[9]</sup>; MA 的引入增加了体系内—COOH 强吸水基团的数目, 从而提高了吸水倍率。因此, AM、MA 与丙烯酸的共聚物比单纯的丙烯酸聚合物的吸水速率快、吸水倍率高。

### 2.2 保水性能

图 2 为不同温度下存放时间与保水率的关系曲线。从图 2 可以看出, PAA 保水性能最好。25 °C 时 3 种树脂的保水率均在 60% 以上, 70 和 100 °C 时也具有较高的保水率。这说明树脂吸水后的凝胶是相当稳定的。这是因为在树脂高温干燥时, 树脂粒子表面形成的膜层能降低吸水树脂中水分子的蒸发速度; 此外树脂与吸入网络内的水分子形成氢键, 将水分子固定在大分子链上, 使水分蒸发需要更大的能量。

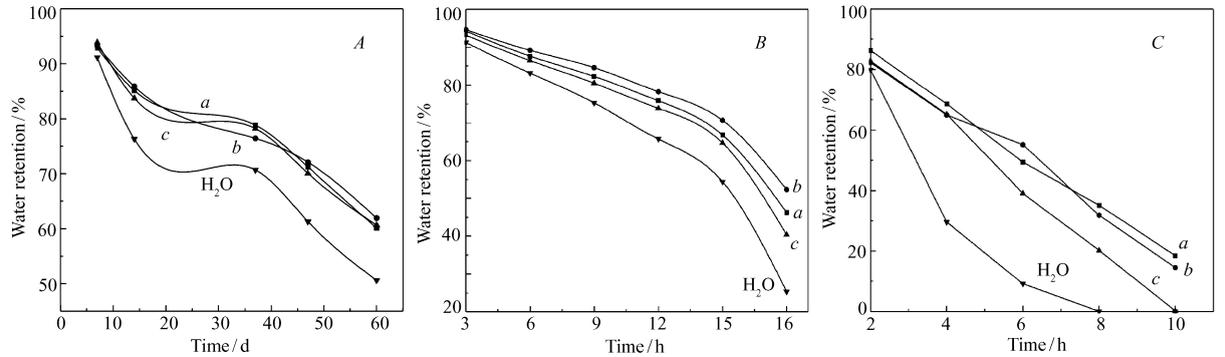


图 2 3 种树脂在不同温度下保水率与时间的关系曲线

Fig. 2 Relationship of water retention with time of three SAPs under different temperatures  
Temperature/°C : A. 25; B. 70; C. 100. a. PAA; b. P(AA/AM); c. P(AA/MA)

在加压条件下 P(AA/AM) 保水性能(图 3)最好, 3 种吸水树脂的保水性均明显高于卫生纸的。这是因为 SAP 中大量的—COOH 和—CONH<sub>2</sub>与 H<sub>2</sub>O 之间存在着较强的范德华力, 并且 SAP 吸水后立即形成溶胀的凝胶体, 其橡胶弹性作用能够将自由水分子牢固地束缚在网络中, 使得水分不易流失。

### 2.3 耐候性能

表 1 列出了吸水树脂在 100 °C 充分干燥后, 于不同储存温度下存放 24 h, 再次测定的吸水倍率。从表 1 可以看到, 在 100 °C 以下储存时 3 种树脂状态不变, 吸水倍率增加。这可能是高温有助于树脂表面基团的交联, 使树脂的粒径变小且空隙增多, 这样单位质量树脂的表面积增大, 从而可吸收更多的水分。而在 200 °C 下储存 2 h 后, 因吸水树脂部分炭化而变成焦黄色泡沫状物质, 吸水倍率大大降低。由此可知, 树脂在常温下储存即可。

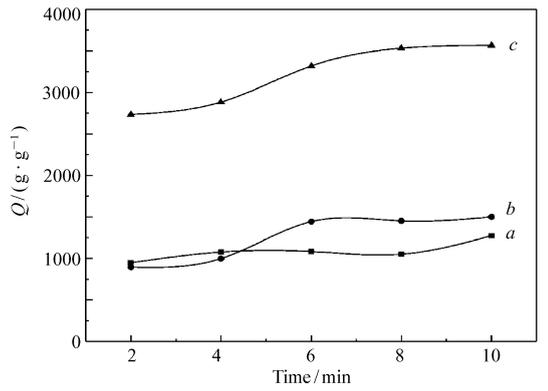


图 1 3 种树脂吸水倍率与吸水时间的关系曲线  
Fig. 1 Relationship between the water absorbency and absorbing time of the three SAPs

a. PAA; b. P(AA/AM); c. P(AA/MA)

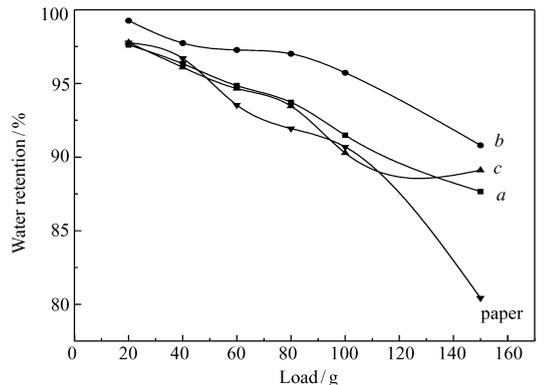


图 3 不同压力条件下 3 种树脂的保水率

Fig. 3 Water retention of three SAPs under different pressure conditions

a. PAA; b. P(AA/AM); c. P(AA/MA)

表1 储存温度对样品吸水性能的影响

Table 1 Influence of the storage temperature on the water absorption of the products

Product	Water absorbency/(g·g <sup>-1</sup> )			
	Storage temperature			
	0 °C	25 °C	100 °C	200 °C
PAA	1 080.8	1 087.3	1 115.8	298.3
P(AA/AM)	1 459.2	1 459.2	1 503.3	365.3
P(AA/MA)	2 074.8	2 132.9	2 217.6	188.7

## 2.4 耐电解质性能

2.4.1 不同环境下样品吸水性能 表2为3种树脂100 °C干燥12 h后,于常温(25 °C)下分别在蒸馏水、自来水和生理盐水中的吸水倍率。

表2 不同使用环境中树脂吸水性能(25 °C)

Table 2 Water absorption of the products under different environment (25 °C)

Product	Distilled water/(g·g <sup>-1</sup> )	Water/(g·g <sup>-1</sup> )	Normal saline/(g·g <sup>-1</sup> )
PAA	1 080.8	437.1	54.1
P(AA/AM)	1 459.2	508.6	67.1
P(AA/MA)	2 074.8	837.9	107.2

从表2可以看出,不同环境下样品的吸水性能差别很大,其中P(AA/MA)的吸水性能和耐电解质性能最好。其因为P(AA/MA)属于离子型树脂,可与酸、碱以及其它电解质盐的离子相互作用,由于等离子效应,使其网络扩散受阻或使已膨胀的吸水性树脂收缩而与水分分离,因此吸水倍率降低。

2.4.2 不同电解质浓度下吸水性能的比较 1) 一价金属盐对吸水性能的影响:由图4可知,3种丙烯酸系列高吸水树脂具有相同的变化趋势,随着电解质浓度的增大,吸液倍率大大降低。这是因为随着NaCl浓度的增大,溶液中Na<sup>+</sup>对树脂结构中的Na<sup>+</sup>的屏蔽作用增强,使高分子链的伸展受到一定限制而扩张程度下降,因此吸液倍率下降<sup>[8]</sup>。

2) 高价金属盐对吸水性能的影响:3种树脂遇到高价金属离子(如Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>)时会产生白色絮状沉淀,吸水量很低。这是因为SAP的分子链上有大量的羧基,可与高价金属离子螯合,减小了阴离子之间的静电斥力而生成沉淀。

## 3 结论

采用反相悬浮聚合法合成的3种丙烯酸类吸水树脂,吸水速度较快,在10 min内基本上均能达到饱和状态。在丙烯酸类高吸水树脂同时具备高吸水倍率和高吸水速率方面取得了一定进展。其中,所合成的P(AA/MA)的综合性能最好,其吸水倍率最高可达3578.4 g/g,吸水饱和后静置60 d的保水率也在60%左右,且耐电解质性能也较为优异,可适用于沙漠和降水稀少地区土壤改造的吸水剂和保水剂。

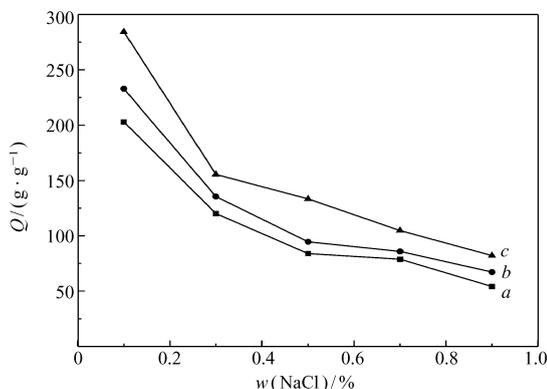


图4 NaCl质量分数对样品吸水性能的影响

Fig. 4 Water absorbency of the products vs NaCl concentration

a. PAA; b. P(AA/AM); c. P(AA/MA)

## 参考文献

[1] WU Jihuai, LIN Jianming, WEI Yuelin, *et al.* High Water Absorbent Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:1-11 (in Chinese).

吴季怀,林建明,魏月琳,等. 高吸水保水材料[M]. 北京:化学工业出版社,2005:1-11.

- [2] Zohuriaan-Mehr M J, Omidian H, Doroudiani S, *et al.* Advances in Non-hygienic Applications of Superabsorbent Hydrogel Materials[J]. *J Mater Sci*, 2010, **45**:5711-5735.
- [3] CUI Yingde, LI Xinming, YIN Guoqiang, *et al.* Green Super Absorbent Polymer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:1-15 (in Chinese).  
崔英德, 黎新明, 尹国强, 等. 绿色高吸水树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008:1-15.
- [4] WU Shasha. Research on Acrylic Acid-acrylamide High Water Absorbing Resin Performance[D]. Ji'nan: Shandong University of Science and Technology, 2011 (in Chinese).  
吴莎莎. 丙烯酸-丙烯酰胺类高倍吸水树脂性能研究[D]. 济南: 山东科技大学, 2011.
- [5] XIE Jianjun. Absorbency and Water-Retention Properties of PAMA Copolymer Superabsorbent Resin[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2007, **23**(5):116-119 (in Chinese).  
谢建军. 二元共聚高吸水性树脂 PAMA 的吸液与保水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, **23**(5):116-119.
- [6] Molu Y Z B, Yurdakoc S K. Preparation and Characterization of Poly(acrylic acid)/pillared Clay Superabsorbent Composite [J]. *Polym Bull*, 2010, **64**:171-183.
- [7] Qiu H X, Yu J G. Polyacrylate/(carboxymethylcellulose modified montmorillonite) superabsorbent Nanocomposite: Preparation and Water Absorbency[J]. *J Appl Polym Sci*, 2008, **107**(1):118-123.
- [8] KANG Hongmei, XIE Jianjun, LIU Yang. Study on the Preparation and Absorbency of Salt-resisting Acrylic-based Polymer [J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2003, **19**(6):84-87 (in Chinese).  
康红梅, 谢建军, 刘洋. 耐盐性丙烯酸系吸水树脂的合成及吸液性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, **19**(6):84-87.
- [9] LI Qianlu, CHEN Fu, LIN Ji, *et al.* Synthesis and Evaluation of Superabsorbent Resin P(AA-AM)[J]. *Appl Chem Ind*, 2009, **38**(11):1638-1641 (in Chinese).  
李茜璐, 陈馥, 林集, 等. 新型改性高吸水树脂 P(AA-AM) 的合成及性能评价[J]. 应用化工, 2009, **38**(11):1638-1641.

## Water Absorbency Performance of Three Kinds of Polyacrylate Superabsorbent Polymer

ZHU Zheng, ZHAO Yu\*, ZHANG Dongzhen, WANG Yang, BI Caifeng

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract** Three polyacrylate superabsorbent polymers: sodium-polyacrylate (PAA), poly(acrylic acid-co-acrylamide) (P(AA/AM)) and poly(acrylate acid-co-maleic acid) (P(AA/MA)) were synthesized by inverse suspension polymerization (ISP). Systematic tests and comparison were taken at water absorption, water retention, weather resistance and electrolyte resistance of the product. The results show that P(AA/MA) possesses the best water absorption performance with an absorbency for distilled water of 3578.4 g/g in 10 min. The three polymers all have good quality of water retention within a range of temperature and pressure, with P(AA/MA) showing the best in this performance. The three polymers all can keep their water absorption in different temperature storage, and P(AA/MA) has excellent quality toward electrolyte resistance, with an absorbency for normal saline of 107.2 g/g. Overall, the comparisons show that the comprehensive performance of P(AA/MA) is the best.

**Keywords** superabsorbent polymer, polyacrylic acid, inverse suspension polymerization, water retention, water absorbency