

水性聚氨酯改性高吸水剂的制备与性能

周爱军,张 泽,陈 颖,曾水娟,胡静璇,胡建芳

(武汉工程大学,材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:为得到一种力学性能优良的高吸水树脂,以黄原胶(XG)、丙烯酰胺(AM)与丙烯酸(AA)为原料,采用微波聚合接枝共聚方法,制备超强吸水剂溶液 XG(SAP),并将其与水性聚氨酯(WPU)溶液共混改性.研究了黄原胶用量,丙烯酰胺与丙烯酸单体配比对于吸水剂吸水倍率的影响,探讨了异氰酸酯基团与羟基的比值(R 值)和水性聚氨酯质量分数对高吸水剂的力学性能以及吸水性能的影响.采用红外光谱仪(FT-IR)对合成的高吸水剂以及改性后的高吸水剂的结构进行了表征,利用扫描电镜(SEM),对改性后的高吸水剂的形貌进行表征.结果表明:当丙烯酸与丙烯酰胺的质量比为 5:1,XG 占单体总量的比例为 3%时,吸水剂的吸水效果最佳;复合胶膜中生成大量氢键,且两相相容性良好;随着 R 值的增大,XG 复合胶膜的拉伸强度增大,断裂伸长率减小;WPU 质量分数减小,XG 复合胶膜的拉伸强度增大,断裂伸长率减小;XG 复合胶膜的最大断裂伸长率可达 28.2%,拉伸强度最大可达到 9.82 MPa.吸水测试表明,其最大吸水倍率可达 1340%.

关键词:黄原胶;超强吸水剂;丙烯酸;水性聚氨酯;共混改性

中图分类号:TQ321.2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.07.011

0 引 言

高吸水树脂(super absorbent polymer, SAP)又被称作超强吸水剂^[1],作为优良的吸水、保水材料,具有吸水倍率大,保水能力强,在高压环境下不溢水的优点.在石油开采、矿井、农业、日用化工、生物医用材料等领域具有巨大地应用价值^[2].但是,传统的高吸水树脂在追求高吸水倍率,耐盐性等性能的同时,却是以牺牲高吸水树脂的力学性能为代价的,不理想的力学性能极大地抑制了高吸水树脂的应用.胡凯等^[3]人通过将 SAP 与橡胶基体复合制备遇水膨胀橡胶,复合了 SAP 的高吸水性与橡胶基材优秀的力学性能,但是 SAP 与橡胶基材相容性差,所以拉伸强度、断裂伸长率降低,吸水树脂流失严重^[4].Jeong-Yun Sun 等^[5]人采用物理交联与化学交联制备了海藻酸盐和聚丙烯酰胺复合水凝胶,得到了高强度高弹性的水凝胶,但是其最大拉伸强度在 200~300 kPa.

目前,以水性聚氨酯(WPU)功能性组分^[6-8]改性超强吸水剂溶液 XG(SAP)为目的研究尚未见报道,本文旨在制备一种兼具有良好力学性能和吸水能力的材料,实验采用黄原胶(XG)、丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)三元接枝共聚,制备超强

吸水剂,并将其与 WPU 共混改性,探讨了 R 值(—NCO/—OH 值)以及共混液中 WPU 百分含量 $[w(\text{WPU})]$ 对复合胶膜的力学性能及遇水膨胀特性等的影响.

1 实 验

1.1 仪器与试剂

聚乙二醇(PEG 2000),化学纯(CP),国药集团化学试剂有限公司;黄原胶(XG),食品级,山东阜丰发酵有限公司;丙烯酰胺(AM),分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸(AA),分析纯(AR),上海实验试剂有限公司;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯(AR),Aladdin Chemistry Co. Ltd;甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI),分析纯(AR),武汉市中天化工有限责任公司;三乙胺(TEA),分析纯(AR),天津市天力化学试剂有限公司;丙酮、二丁基二月桂酸锡、氢氧化钠,分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制.

Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);JSM-5510LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司);STA409EP 型差热分析仪(德国 NETZSCH 公司);TCS-2000 电子拉力试验机

收稿日期:2013-06-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50773059);湖北省科技攻关项目(2002AA07B02);武汉工程大学 2013 年度校长基金项目

作者简介:周爱军(1965-),男,湖北武汉人,副教授,硕士研究生导师.研究方向:高分子材料合成与加工.

(高铁检测仪器(东莞)有限公司)。

1.2 制备 XG/AM/AA 超强吸水剂

称取 AM 15 g 溶于 100 mL 蒸馏水中,用磁力搅拌器搅拌均匀。称取 XG 3 g,溶于 50 mL 蒸馏水中。量取中和度为 70% 的 AA 70 mL。将上述三者倒入同一烧瓶内,使用磁力搅拌器搅拌均匀,用保鲜膜封口,放入微波炉内,在 120 W 条件下,反应 5 min,得到 XG/AA/AM 三元共聚 SAR 水凝胶,下文简称 XG(SAP)。

1.3 制备 WPU 乳液

先将 PEG 2000 减压蒸馏 2 h,除去其中水分;再在移入装有电动搅拌器、回流冷凝管、温度计以及氮气保护的三口烧瓶中,加入一定量的丙酮溶剂以及亲水性扩链剂 DMPA,80 °C 下搅拌反应 2 h。滴加一定量的 TDI 和催化剂二丁基二月桂酸锡,升温预聚,得到 WPU 预聚物的丙酮溶液。降低反应温度至 60 °C,滴加 TEA 进行中和反应,得 WPU 的丙酮溶液。减压蒸馏除去体系中的丙酮溶剂,在高速搅拌下加入一定量的蒸馏水,即得到一定浓度的 WPU 溶液。

1.4 XG 复合胶膜的制备

将制备的 WPU 乳液与 XG(SAP)按一定的质量比充分搅拌混合。静置除去气泡,得到共混复合溶液。在 15 cm×15 cm×2 mm 的聚四氟乙烯平板模具中导入制得的不同质量分数 $[w(\text{WPU})]$ 的复合溶液,室温下静置 10 h,再 50 °C 烘干 4 h 得到厚度为约 1 mm 的柔软透明复合胶膜,即 XG 复合胶膜。

1.5 XG 复合胶膜的力学性能测试

按照 GB/T528-2009 对胶膜的拉伸强度及断裂伸长率进行测试测试。测试环境为室温 25 °C,拉伸标距为 25 mm,拉伸速率为 100 mm/min,试验结果取 5 个试样的平均值。

1.6 XG 复合胶膜的吸水测试

剪取一定面积的 XG 复合胶膜,编号,室温下投入蒸馏水中,每隔一段时间观察其质量变化。吸水倍率(SR)按照式(1)计算:

$$SR = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中 m_1 为吸水试样的初始质量, m_2 为试样吸水达到平衡状态时的质量。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

WPU、XG 复合胶膜、XG(SAP)三者对比 FT-IR 谱图如图 1 所示。从图 1 中可知,3 500 cm^{-1} 左右的宽峰为 O—H 伸缩振动峰,来自于样品中残

留的结合水;3 336 cm^{-1} 处的 N—H 伸缩振动特征峰复合后明显变强变宽;2 880 cm^{-1} 处的峰值来自于饱和 C—H 伸缩振动;2 300~2 400 cm^{-1} 处无峰值,表明—NCO 基团已基本反应完全;1 727 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动峰;1 635 cm^{-1} 为伯酰胺的 N—H 弯曲振动特征峰;1 546 cm^{-1} 处的尖锐强峰来自于仲酰胺的 N—H 弯曲振动与 C—N 伸缩振动的合频,这可能是由于 SAP 中的羧基与 WPU 中的胺基缔合生成—CONH—的原故;1 458 cm^{-1} 处为 C—H 的弯曲振动峰,其峰值也略有增强;1 365 cm^{-1} 处为—CH₃ 的弯曲振动;1 343 cm^{-1} 为 C—H 弯曲与摇摆合频振动;1 230 cm^{-1} 为—COOH 中 C—O 的伸缩振动;1 108 cm^{-1} 和 959 cm^{-1} 处分别为 C—O—C 反对称与对称伸缩振动峰;而 990~910 cm^{-1} 处未出现强峰,说明共混体系中已不存在未接枝的 AA 单体;840 cm^{-1} 处出现的锐峰可能来自于 O—H 面外弯曲振动;661 cm^{-1} 为 NH₂ 面外摇摆振动。

由于 XG(SAP)的透过率集中于 97%~100% 的范围内(如图 1 所示),因此,在对比图中近似于一条直线。

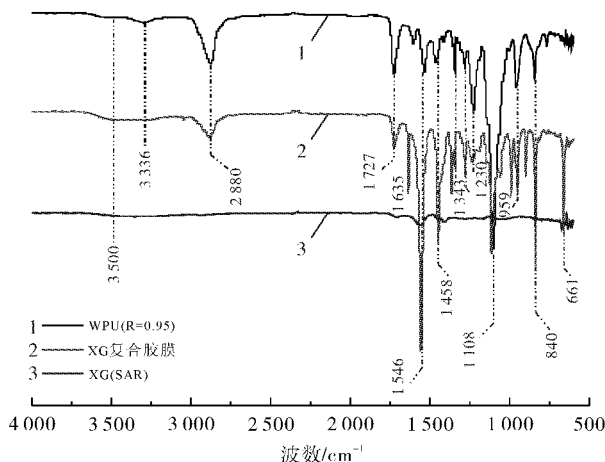


图 1 PU、XG 复合胶膜、XG(SAP)三者对比 FT-IR 谱图

Fig.1 T-IR spectra of PU / XG composite films/XG(SAP)

2.2 丙烯酸、丙烯酰胺配比对黄原胶高吸水树脂吸水能力的影响

丙烯酸、丙烯酰胺配比对 XG(SAP)的最大吸水倍率的影响见图 2。

图 2 中可以看出,AA、AM 配比对 XG(SAP)的最大吸水倍率影响较大。 $m_{AA}/m_{AM} < 3$ 时,体系的交联度过低,得不到有效产物。当 $3 < m_{AA}/m_{AM} < 5$ 时,产物最大吸水倍率随着 m_{AA}/m_{AM} 的增大而大幅上升,这是由于 AA 的增多,接枝到 XG 分子链^[9]上的亲水基团增多;并且中和过的 AA 会电离出—COO—,AA 的比例增大使 XG(SAP)内外的浓度差增大,在更大的渗透压的作用下,产物

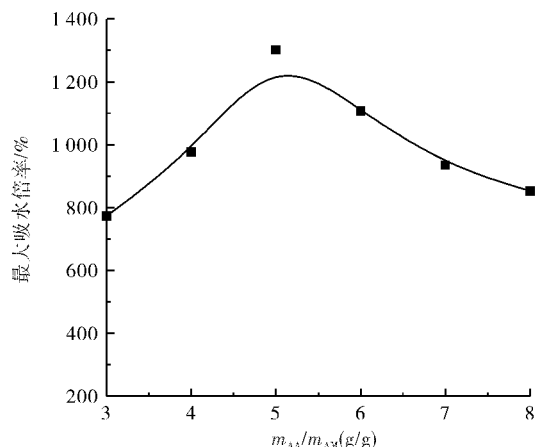


图 2 m_{AA}/m_{AM} 配比对 XG(SAP) 的最大吸水倍率的影响

Fig. 2 The influence of the m_{AA}/m_{AM} ratio on the maximum water absorbency of XG(SAP)

最大吸水倍率增大. 另外 AM 的存在使体系中引入了一 CONH_2 亲水基团, 这些亲水基团的协同作用使产物的吸水倍率明显增大. 同样的, 当 $5 < m_{AA}/m_{AM} < 8$ 时, 反应体系中产生较多 AA 均聚物, 产物交联点增多, 并且接枝大量 AA 支链, 由于大侧基的空间位阻效应, 降低了产物的吸水倍率. 当 m_{AA}/m_{AM} 进一步增大 ($m_{AA}/m_{AM} > 8$) 时, 大浓度的 AA 发生自聚, 同时聚合热难以控制, 导致发生爆聚. 因此, 考虑使用 5 : 1 的 m_{AA}/m_{AM} 配比为最佳值.

2.3 黄原胶用量对黄原胶高吸水树脂吸水能力的影响

黄原胶用量对黄原胶高吸水树脂吸水能力的影响见图 3.

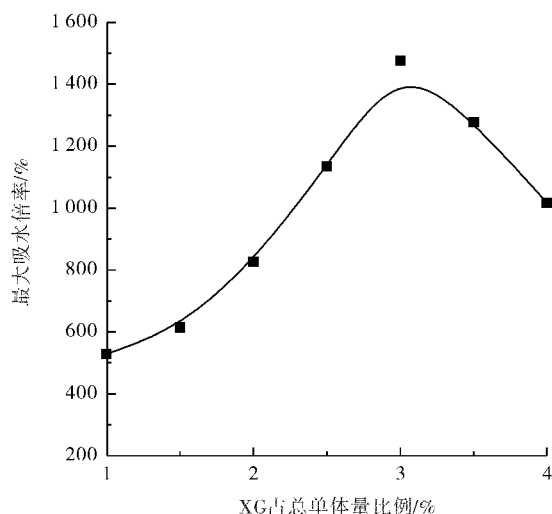


图 3 XG 含量对 XG(SAP) 的最大吸水倍率的影响

Fig. 3 The influence of the XG content on the maximum water absorbency of XG(SAP)

图 3 显示的是 XG 占单体总量的比例, 对 XG(SAP) 最大吸水倍率的影响图中可以看出, XG 含

量在 3% 以下时, 产物最大吸水倍率随 XG 比例的升高而明显增大. XG 分子链上含有大量的亲水性基团, 当 XG 的比例增大, 产物最大吸水倍率明显增大. 而当 XG 含量继续增大至 3% 以上时, 产物最大吸水倍率逐渐降低, 这是因为 XG 长链的增多, 与其他组分分子链相互缠结, 并生成更多的物理交联点, 产物的可膨胀性降低, 吸水倍率下降^[10]. 综合考虑, 本实验选择 3% 的 XG 含量为宜.

2.4 XG 复合胶膜的 SEM 分析

根据 XG 复合溶液制膜情况, 选择 $w(\text{WPU}) = 50\%$, $R(0.95 \sim 1.25)$ 的复合胶膜做 SEM 分析, 如图 4 所示. 由图 4 可知, XG 复合胶膜的截面无明显的两相分界, 表明 XG 复合胶膜中 WPU 与 XG(SAP) 具有良好的相容性. 当 $R < 1$ 时, WPU 中分子链主要是线性的, 可以与 SAP 中轻度交联的空间网络形成半 IPN, 相容性比较好. 当 $R > 1$ 时随着 R 值的增大, 复合胶膜内部分布越不均匀, 孔洞结构逐渐增多, 这与肉眼观察 XG 复合乳液的制膜情况相符, 这主要是因为过量的二异氰酸酯使得 WPU 中体型结构的增多^[11], 线形结构减少, 而 WPU 中的这种体型结构与 SAP 的三维网络结构不能相互缠结, 相容性较差, 但是 SAP 与 WPU 均含有极多极性基团, 可以形成较多的氢键, 以及线形部分与 SAP 的缠结可能是不产生明显两相分界面的原因.

2.5 XG 复合胶膜的力学性能

XG 复合胶膜的拉伸强度与断裂伸长率如图 5 所示. 从图 5 中可看出, 当 $w(\text{WPU})$ 为 10% 时, 随着 R 值的增大, XG 复合胶膜的拉伸强度增大, 断裂伸长率减小. 当 R 值增大含有一 NCO 硬段比例增大, 且分子链间的氢键数增多, 使 WPU 中的硬段互相聚集, 物理交联点增多, XG 复合胶膜的机械强度增大, 断裂伸长率减小, 特别是当 $R > 1$ 时, 形成的体型结构增多, 与 SAP 的相容性较差, 拉伸过程中易相分离. $R = 0.95$, $w(\text{WPU}) = 10\%$, 拉伸强度最大, 达到 9.82 MPa, 断裂伸长率为 3.51%.

而将 R 值设为 0.95, 当 $w(\text{WPU})$ 在 10% ~ 90% 的范围内变化时, 其规律是 $w(\text{WPU})$ 增大, 而拉伸强度减小, 断裂伸长率增加. 其原因是, 相比于 WPU, XG 所属的杂多糖类化合物, 分子结构更为复杂, 大量极性基团、巨大侧链以及环状结构的存在, 导致连段内旋转困难, 分子链呈成刚性. 另外, XG(SAP) 比例越大, XG 复合溶液体系的交联度越大. 因此 $w(\text{WPU})$ 增大, XG 复合胶膜的拉伸强度减小, 断裂伸长率增大. 其中, 当 $R = 0.95$,

$w(\text{WPU})=90\%$ 时,XG 断裂伸长率为 28.02%。

综合考虑拉伸强度与断裂伸长率,在本次试

验范围内,当 R 值为 0.95, $w(\text{WPU})=10\%$ 时,复合体系的力学性能最佳。

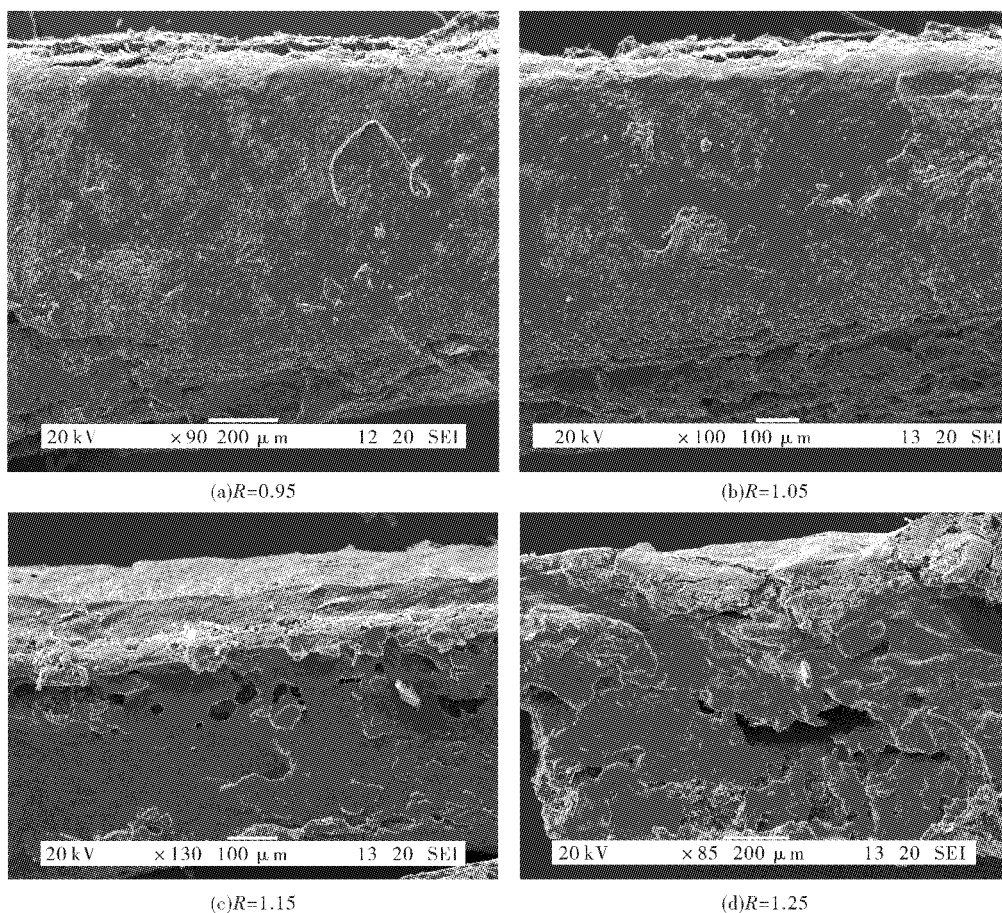


图 4 $w(\text{WPU})=50\%$, $R(0.95\sim1.25)$,XG 复合胶膜截面 SEM 图

Fig. 4 SEM of XG composite film when $w(\text{WPU})=50\%$ in different R value

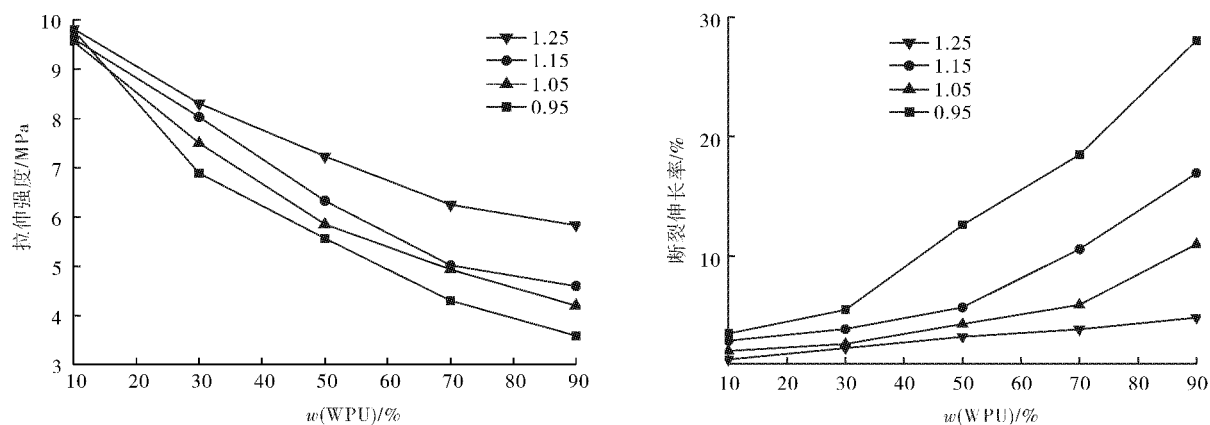


图 5 XG 复合胶膜的拉伸强度与断裂伸长率

Fig. 5 Tensile strength and elongation of XG composite film

2.6 XG 复合胶膜吸水倍率测试

图 6 显示了 XG 复合胶膜不同样品的吸水倍率。在 0~40 h 的时间内,XG 复合胶膜吸水倍率迅速增长;40~100 h 时间内,吸水量有微量增长,曲线基本持平;其中在 50 h 左右,XG 复合胶膜达到溶胀平衡。

R 值的增大对 XG 复合胶膜的影响是其吸水倍率的降低。依次观察图 a~d,相同 $w(\text{WPU})$ 的 XG 复合胶膜吸水倍率次第降低。当 WPU 反应过程中 R 值增加,体系硬段增多,交联密度的增大使得 XG 复合胶膜最大膨胀体积减小,吸水倍率明显下降。

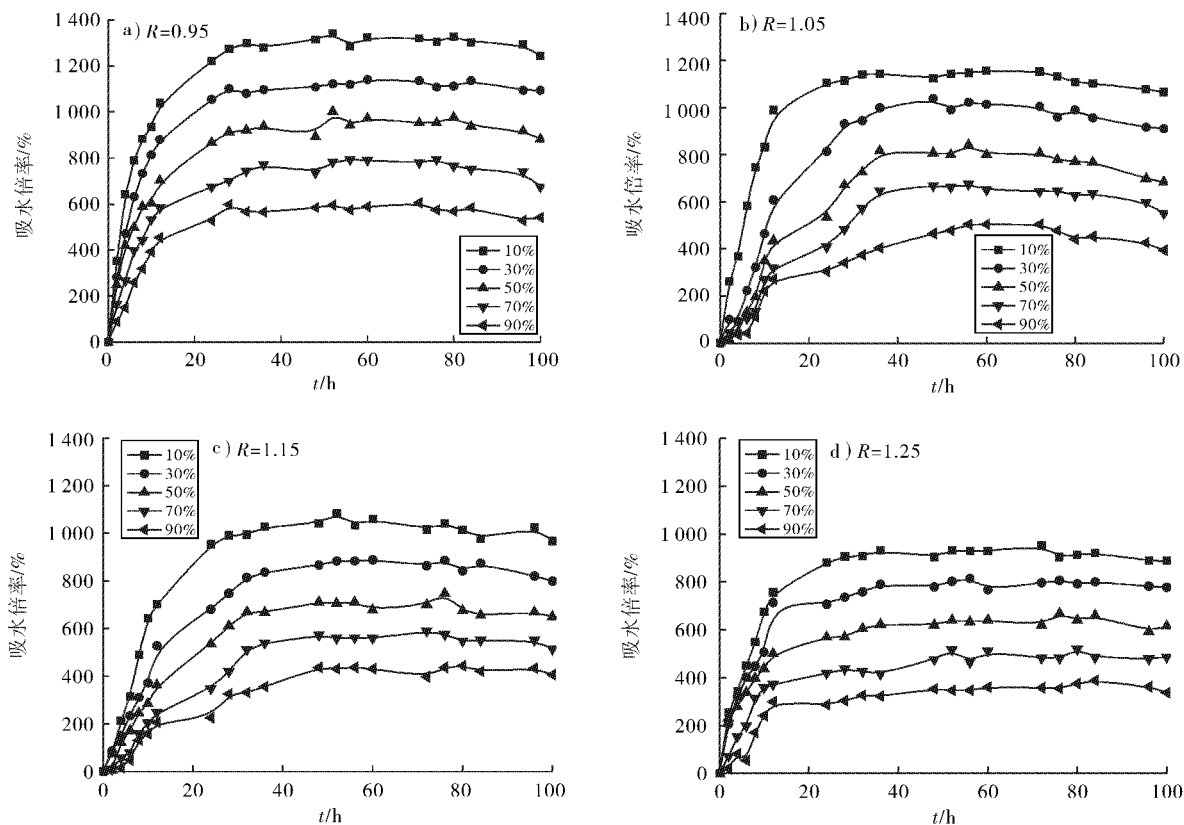


图 6 XG 复合胶膜吸水倍率比较

Fig. 6 Water absorbency of XG composite film

当仅仅考虑 $w(\text{WPU})$ 因素时, XG 复合胶膜的吸水倍率随 $w(\text{WPU})$ 增大而下降. 这同样是因为体系交联密度的增大^[10], 以及主要吸水组分 XG(SAP) 的比例减少的原故.

观察上图, 可以得出, XG 复合胶膜所有试样的最大吸水倍率在 387.98%~1 342.35% 的范围内; 其中, 当 $R=0.95$, $w(\text{WPU})=10\%$, 吸水时间为 52 h 时, XG 复合胶膜吸水倍率达到最大值.

3 结 语

a. 以黄原胶、丙烯酸和丙烯酰胺为主要单体, 微波引发共聚, 成功制备了超强吸水剂 XG(SAP), 通过反复实验, 确定了单体配比最佳值为 $m_{\text{AA}}/m_{\text{AM}}=5:1$, XG 占单体总量的最佳比例为 3%.

b. 通过将超强吸水剂与水性聚氨酯(WPU)共混, 得到共混复合溶液, 并制得其复合胶膜, 复合胶膜的力学性能测试表明随着 R 值的增大, XG 复合胶膜的拉伸强度增大, 断裂伸长率减小. WPU 质量分数减小, 拉伸强度增大, 断裂伸长率减小. 吸水测试显示 R 值越小、WPU 含量越少复合胶膜吸水倍率越大.

c. 综合考虑各方面因素, 当 WPU 的 R 为 0.95 时, WPU 质量分数为 10% 时综合性能最佳,

此时吸水倍率为 1 340%, 拉伸强度为 9.82 MPa, 断裂伸长率为 3.51%.

致谢

感谢湖北省科技厅和武汉工程大学对于本研究的资助, 也感谢本实验室钟毅, 彭旭, 时楠等人, 在他们的帮助下, 研究工作得以顺利的完成.

参考文献:

- [1] 周爱军, 付艳梅, 彭旭, 等. 丙烯酸系四元共聚耐盐性高吸水树脂的合成[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(5), 1-4.
ZHOU Ai-jun, FU Yan-mei, PENG Xu, et al. Synthesis of acryli quaternary salt-tolerant superabsorbent resin[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34(5), 1-4. (in Chinese)
- [2] Mechtcherine Viktor, Reinhardt Hans-Wolf. Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction[M]. Berlin: Springer Netherlands, 2012: 137-139.
- [3] 胡凯, 江学良, 周爱军, 等. 吸水膨胀橡胶的制备及其耐环境性能[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(1): 39-42.
HU Kai, JIANG Xueliang, ZHOU Ai-jun, et al. Study of preparation and environmental resistance of

- water swellable rubber [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(1): 39-42. (in Chinese)
- [4] Xiaobo Hu, Tao Wang, Lijun Xiong, et. al. Preferential Adsorption of Polyethylene glycol on Hectorite Clay and Effects on Poly (N-isopropylacrylamide)/Hectorite Nanocomposite Hydrogels[J]. Langmuir 2010, 26(6), 4233-4238.
- [5] Jeong-Yun Sun, Xuanhe Zhao, Widusha R. K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels [J]. Nature, 2012, 489, 133-136.
- [6] Qiangxian Wu, Lina Zhang. Preparation and Characterization of Thermoplastic Starch Mixed with Waterborne Polyurethane[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40, 558-564.
- [7] 王炯, 李国平. 水性聚氨酯的改性研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12), 166-168. WANG Jiong, L I Guo-ping. Special Modification Development of the Waterborne Polyurethane [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(12), 166-168. (in Chinese)
- [8] 李新法, 李巍, 刘楠, 等. 改性聚氨酯防水材料的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1), 115-117. LI Xin-fa, L I Wei, L IU Nan, et al. Rheological Properties of Petroleum Resin/Polyurethane Waterproof Materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(1), 115-117. (in Chinese)
- [9] Behari K, Pandey P K, et al. Graft copolymerization of acrylamide onto xanthan gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 46, 185-189.
- [10] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. Ithaca; Cornell University Press, 1980: 589.
- [11] 赵德仁, 张慰盛. 高聚物合成工艺学[M]. 化学工业出版社, 1996: 132-150. Zhao De ren, Zhang Wei sheng. Polymer Synthesis Technology[M]. Chemical industry press, 1996: 132-150. (in Chinese)

Preparation and performance of super absorbent polymers blending modification with waterborne polyurethane

ZHOU Ai-jun, ZHANG Ze, CHEN Ying, ZENG Shui-juan, HU Jing-xuan, HU Jian-fang

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Super absorbent polymers (SAP) were prepared using Xanthan Gum (XG), acrylamide (AM) and acrylic acid (AA) as raw materials by microwave graft copolymerization, then it was blended with the waterborne polyurethane (WPU) to improve mechanical performance. The effect of dosage of XG, mass ratio of monomer acrylamide and acrylic acid (m_{AA}/m_{AM}) on the water absorbency of SAP was studied. The effect of $-NCO/-OH$ value (R value) and WPU content on the mechanical properties and water absorbency of SAP was explored. The structure of SAP was investigated by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and the morphology of SAP was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The results reveal that the swelling ratio of SAP comes to the maximum when mass ratio of monomer is 5 : 1, dosage of XG is 3% of total monomers; the composite films exhibit excellent miscibility with a large number of hydrogen bond generated; the tensile strength of composite films enhances but their elongation reduces when the R value increases, the WPU content decreases; the maximum of tensile strength reaches 9.82 MPa and the maximum of elongation attains 28.2% respectively. The maximum water absorbency can achieve 1 340% in water absorption test.

Key words: xanthan gum; super absorbent polymers; acrylic acid; waterborne polyurethane; blending modification

本文编辑: 龚晓宁