



## 研究论文与 科研成果报告

# 用辐射交联和悬浮水解制备聚丙烯酰胺 水凝胶——超级吸水材料

张自成 李淑华 张利华 李 谦

(中国科学院长春应用化学研究所)

赵 新

(中国科学院新疆物理研究所)

**摘要** 将50%丙烯酰胺水溶液辐射聚合-交联得到的聚丙烯酰胺水凝胶(PAM-HG)进行悬浮水解,在聚合物大分子的侧链上引入部分-COONa基团,使PAM-HG具有高分子电解质的性质,从而导致PAM-HG的水保持量从350 g水/g绝干聚合物提高到958 g水/g绝干聚合物,达到了超级吸水材料的水平。

**关键词** 辐射交联; 悬浮水解; 聚丙烯酰胺水凝胶; 超级吸水材料。

## 引 言

张自成等已报道了由丙烯酰胺(AM)水溶液辐射聚合-交联一步得到溶胀比(即水保持量)为350~500 g水/g绝干聚合物的聚丙烯酰胺水凝胶(PAM-HG)<sup>[1]</sup>。在此基础上,我们通过两个途径:(1)将PAM-HG进一步悬浮水解;(2)由AM与丙烯酸钠(AANa)水溶液辐射共聚-交联,在PAM-HG的大分子链上引进大量羧钠基团,借以提高PAM-HG的水保持量,达到制备超级吸水材料的目的。本文所报道的是按第一条途径得到的结果。

## 实 验 部 份

### 1. 原料与药品

(1) AM: 哈尔滨市化工四厂产品,经丙酮重结晶,熔点84℃。(2) 氢氧化钠: 天津试剂厂产品,分析纯。(3) 加氢汽油: 工业产品。(4) 氯化钠: 北京化工厂产品,GR级。(5) 氯化钙: 天津市塘沽化学试剂厂产品,化学纯。

### 2. 聚丙烯酰胺的制备

用50%AM水溶液辐射聚合制得<sup>[1]</sup>。聚丙烯酰胺的分子量为 $\overline{M}_w = 9.8 \times 10^6$ 。

### 3. 聚丙烯酰胺的辐射交联

由辐射聚合得到的聚丙烯酰胺,继续在<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 射线作用下使其交联。控制剂量,即可得到不同凝胶含量的辐射交联聚丙烯酰胺,干燥粉碎后作为悬浮水解的原料。

### 4. 悬浮水解

在装有冷凝器、搅拌器、温度计和加料漏斗的250 ml四口玻璃反应瓶中,加入150ml加氢汽

油和 3 g 辐射交联聚丙烯酰胺干粉, 在水浴中加热到 35℃。在搅拌下添加适量的蒸馏水使干粉膨润, 继续升温至 40℃, 按水解度的需要, 缓慢滴加计量的氢氧化钠溶液。加碱完毕, 升温至 58~60℃, 恒温 2~3 小时, 使聚合物得到充分的水解。过滤, 水解产物用甲醇脱水, 在真空烘箱中 60℃ 烘干。

### 5. 凝胶含量的测定

取 0.1g 干燥样品, 装入恒重过的镍网袋中, 封口, 放在 500 ml 烧杯中, 加 300 ml 蒸馏水煮沸抽提溶胶。换水若干次, 直到抽提液的粘度与蒸馏水相同时为止。凝胶经甲醇脱水, 在 150℃ 干燥至恒重, 计算出凝胶分数。

### 6. 水和水溶液保持量的测定

准确称量 0.1~0.2 g 样品, 置于 500 ml 磨口广口瓶中, 加入一定体积的蒸馏水或水溶液, 放在室温下或 40℃ 烘箱中使样品吸收水或水溶液, 48 小时达到平衡。然后用镍网过滤, 测量滤出的蒸馏水或水溶液的体积和滤网上溶胀聚合物的重量, 计算聚合物的水或水溶液保持量, 以克水或水溶液/克绝干聚合物(以下简称为 g/g)表示。

### 7. 红外光谱分析

用 Perkin-Elmer 599 B 型分光光度计测定。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 辐射交联聚丙烯酰胺在水中的溶胀行为

聚丙烯酰胺是水溶性聚合物, 经过辐射交联, 它的大分子形成网状结构, 变成一种水凝胶, 在水中可以溶胀而不溶解。溶胀比(V)取决于交联密度, 后者受吸收剂量(R)制约。图 1 给出的辐射

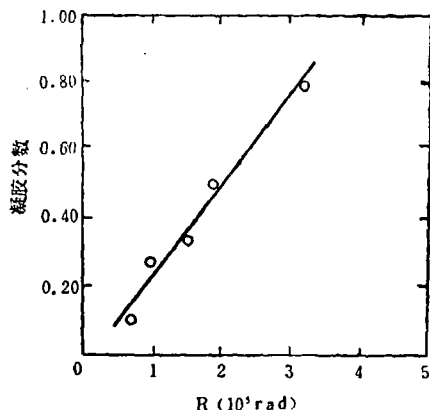


图 1 辐射交联聚丙烯酰胺的凝胶与剂量关系

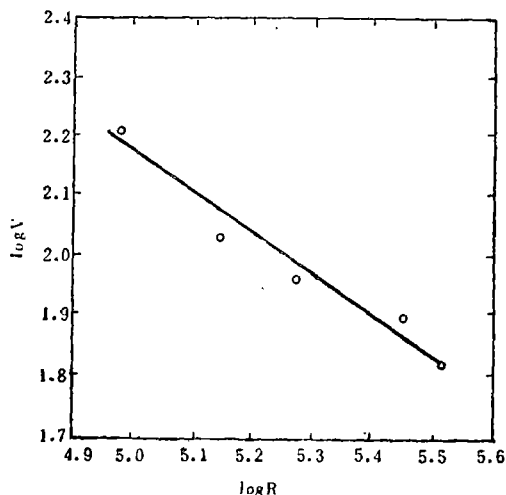


图 2 辐射交联聚丙烯酰胺的溶胀比(V)与吸收剂量(R)的关系

交联聚丙烯酰胺的凝胶含量与剂量(R)的关系反映了这一规律。按照聚合物的经典溶胀理论<sup>[2]</sup>,  $V^{5/3} \propto 1/R$ 。实验结果证实:  $\log V$  与  $\log R$  成线性关系, 直线的斜率恰好为 -0.6 (见图 2)。图 3 曲线为辐射交联聚丙烯酰胺的凝胶与水保持量的关系。受交联度的限制, 辐射交联制得的 PAM-HG 的水保持量只能达到 350 g/g 左右。

### 2. 悬浮水解提高辐射交联聚丙烯酰胺的吸收水能力

交联度决定辐射交联聚丙烯酰胺的水保持量。有没有可能导入一个新的因素来提高它的吸水

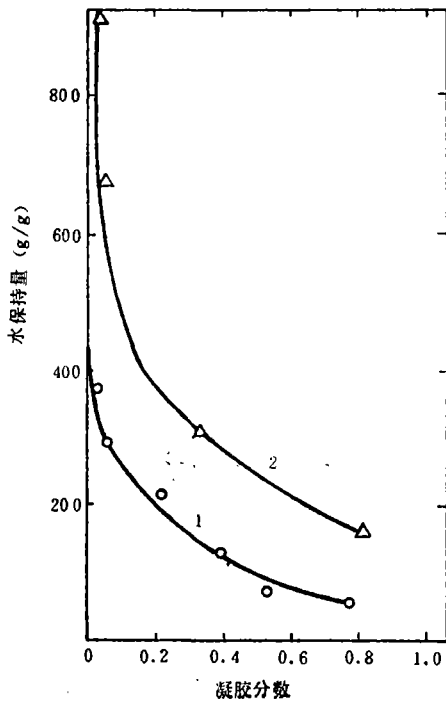


图 3 辐射交联聚丙烯酰胺的凝胶含量与水保持量的关系  
1. 水解前 2. 加碱(30% (M/M) NaOH)水解后

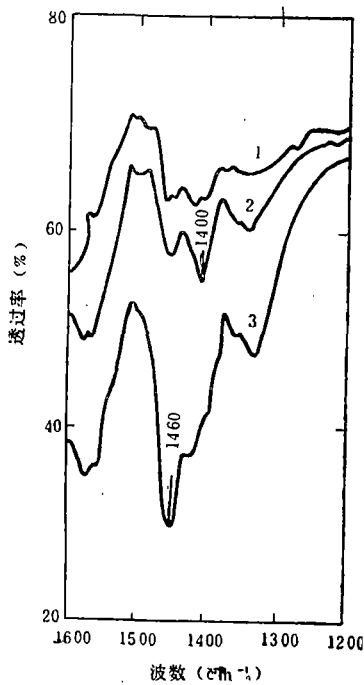


图 4 悬浮水解 PAM-HG 的红外光谱图  
1. 未水解 2. 加碱(10% (M/M) NaOH)水解  
3. 加碱(30% (M/M) NaOH)水解

能力呢? 我们设想把辐射交联聚丙烯酰胺大分子链上的酰胺基团通过部份水解转变成羧钠基团, 使聚合物具有电解质性质, 借助于聚合物大分子链上的一  $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \end{matrix}$  基的相互之间的静电排斥作用, 在水中使卷曲分子得到伸展和交联网络得到扩充来达到这一目的。

添加不同量的氢氧化钠使辐射交联聚丙烯酰胺水解, 得到了羧钠基含量不同的辐射交联聚丙烯酰胺水解产物, 并由红外光谱图在  $1400 \text{ cm}^{-1}$  和  $1460 \text{ cm}^{-1}$  处出现羧离子的特征吸收峰而证实(见图 4)。

图 5 为两个不同交联度的辐射交联聚丙烯酰胺样品悬浮水解试验的结果。曲线 1 是交联度大的样品(凝胶含量 79%), 曲线 2 是交联度中等的样品(凝胶含量 32%)。水解产物的水保持量均随水解时加碱量的增加而增大, 加碱量在 30% (M/M) NaOH 以上, 水解产物的水保持量呈现饱和趋势, 这是由聚丙烯酰胺水解反应达到平衡所致。

图 3 上曲线 2 反映不同凝胶含量的辐射交联聚丙烯酰胺加 30% (M/M) NaOH 悬浮水解得到的产物的吸水能力。低交联度的辐射交联聚丙烯酰胺经过水解, 产物的水保持量由水解前的 350 g/g 提高到 958 g/g, 达到了超级吸水材料的水平<sup>[3]</sup>。

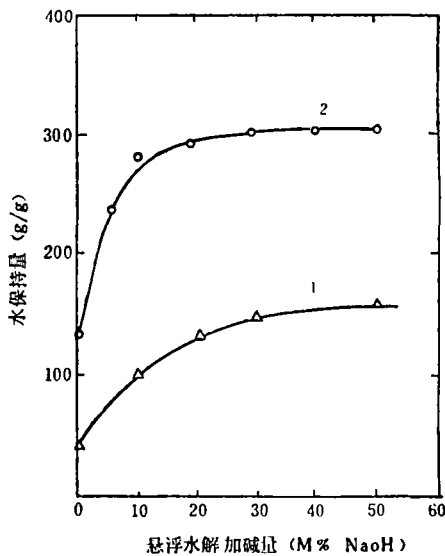


图 5 加碱量与水解产物的水保持量的关系  
1. 凝胶含量 79% 的样品  
2. 凝胶含量 32% 的样品

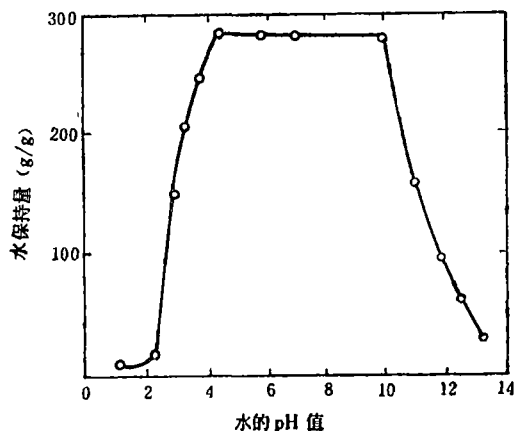


图 6 pH 值对 PAM-GH 水解产物吸收水溶液的影响 (室温)  
PAM-HG 样品的凝胶含量的 32%；水解加碱量为 30% (M/M)NaOH

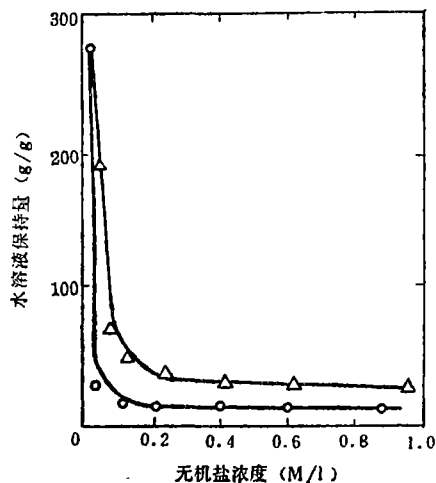


图 7 水中无机盐 (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) 浓度对 PAM-HG 水解产物吸收水溶液的影响 (室温)  
PAM-HG 样品的凝胶含量为 32%；水解加碱量为 30% (M/M)NaOH

### 3. 水质对 PAM-HG 的水或水溶液保持量的影响

Ranby 等<sup>[3]</sup>报道了丙烯腈接枝的淀粉水解产物中水或水溶液保持量与水的 pH 值和水中含无机盐的浓度有关。PAM-HG 及其水解产物也有类似的现象。从图 6 可以看到，水的 pH 值在 4~10 的范围内不影响 PAM-HG 水解产物的水溶液保持量。超越这一范围，水溶液的保持量急剧下降。水中无机盐含量对 PAM-HG 水解产物的水溶液保持量影响极大(见图 7)。这些现象的本质在于 PAM-HG 水解产物具有电解质的结构和性质。水中含酸、碱或无机盐影响 PAM-HG 水解产物大分子链上的羧基的离解和产生盐效应，使它们吸收水或水溶液发生了变化。需要指出的一点是一旦 PAM-HG 水解产物吸收了含酸、碱或无机盐水溶液，由于吸附作用溶液比重的不同，以及两价钙离子可能与羧基生成交联物，很难用水把它们置换出来。这是在应用这类超级吸水材料的必须注意的。

## 结 论

(1) 用辐射技术制备的交联聚丙烯酰胺加碱悬浮水解，得到含有羧钠基团的聚丙烯酰胺水凝胶。

(2) 含有羧钠基团的聚丙烯酰胺水凝胶，具有高分子电解质的结构和性质，在水中有更大的溶胀能力，水保持量最大能达到 950 g/g，可作为超级吸水材料。

(3) 水的 pH 值小于 4 或大于 10 和无机盐含量  $>0.01$  M/l 会引起含有羧基的聚丙烯酰胺水凝胶的水或水溶液保持量剧烈降低。

## 参 考 文 献

- [1] 张自成, 李东辉, 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)。
- [2] A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers", P. 214, Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [3] B. Rånby and E. Rodehed, *Polymer Bulletin*; 5, 87 (1981). (1983 年 4 月 13 日收到)

# PREPARATION OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS OF HIGH WATER RETENTION BY RADIATION TECHNIQUES AND HYDROLYSIS —SUPER-WATER-ABSORBENT

Zhang Zicheng    Li Shuhua    Zhang Lihua    Li Qian  
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Zhao Xing  
(Xingjiang Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences)

**ABSTRACT** Polyacrylamide hydrogel I (PAM-HG I) which retains distilled water (350 g/g) has been obtained by radiation crosslinking of polyacrylamide ( $M_w 9.8 \times 10^6$ ). Polyacrylamide hydrogel II (PAM-HG II) was prepared by alkaline hydrolysis of PAM-HG I to enhance its hydrophilic character. In contact with water PAM-HG II forms a "superabsorbent" gel which retains very large amount of water (up to 958 g/g). But the water retention is strongly reduced in NaCl and  $CaCl_2$  aqueous solutions when  $pH < 4$  and  $> 10$ .

**KEY WORDS** Radiation crosslinking; Suspension hydrolysis; Polyacrylamide hydrogels; Superabsorbent of water.

(上接封三)

Thursday, June 28

AM

P. Wardman  
Mt. Vernon Hospital  
England

Redox Properties of Free Radicals  
and the Kinetic Consequences

P. Neta  
Natl. Bureau  
of Standards

A. Harriman  
Royal Institution  
London

Catalyzed Decay of Porphyrin Radical  
Cations in Aqueous Solution

D. Meisel  
Argonne Natl.  
Lab.

PM

Poster Session

M. C. Sauer, Jr.  
Argonne Natl.  
Lab.

Friday, June 29

AM

D. Schulte-Frohlinde  
Max-Planck-Inst.  
Mülheim

Chemistry of Radiation-Induced  
Cell Death

J. F. Ward  
Univ. of Calif  
San Diego

W. A. Bernhard  
Univ. of Rochester

The Uses of Single Crystal ESR to  
Predict Free Radical Events in the  
Solid State Radiation Chemistry of DNA

M. A. J. Rodgers  
Univ. of Texas  
Austin

**Conference Chairman**

R. W. Fessenden, University of Notre Dame

**Conference Vice-Chairman**

M. C. Sauer, Jr., Argonne National Laboratory