

# 反相悬浮聚合法制备高吸水树脂工艺条件

田建军<sup>1</sup>, 马斐<sup>1</sup>, 余响林<sup>2</sup>, 夏峥嵘<sup>1</sup>, 余训民<sup>2\*</sup>

(1. 中海油能源发展股份有限公司惠州石化分公司, 广东 惠州 516086;

2. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**针对反相悬浮聚合制备高吸水树脂存在重复性差, 吸水倍率低等问题, 以环己烷为连续相, 山梨糖醇酐油酸酯为悬浮稳定剂, N,N-丙烯酰胺为交联剂, 过硫酸盐为引发剂, 采用反向悬浮乳液聚合法合成聚丙烯酸-丙烯酰胺共聚高吸水树脂. 探讨了交联剂浓度、分散剂质量分数、搅拌速度和反应温度等因素对树脂吸液率和粒径的影响, 结果表明:当交联剂质量为单体质量的0.105%, 分散剂质量为单体质量的6%, 单体中和度为70%, 油水比为2.0:1, 反应温度为70~74℃时, 所合成的高吸水树脂粒径为0.1 mm, 最大吸水倍率为584 g/g, 最大吸盐水(质量分数为0.9%的NaCl水溶液)倍率为148 g/g.

**关键词:**吸水性能; 粒径; 动力学

**中图分类号:** TQ314.2

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.11.003

## 0 引言

高吸水聚合物(Superabsorbent Polymer, 简称SAP, 也称为高吸水性树脂)是一种含有强亲水性基团, 并且具有一定交联度的功能性高分子树脂. 它不溶于水, 也不溶于有机溶剂, 能吸收其自身重量几千倍的水, 而且还具有优良的保水性. 是一种很好的吸水剂和保湿剂<sup>[1-4]</sup>, 现已成为众多领域中不可或缺的材料. 它是由三维空间网络构成的聚合物, 其吸水性既有物理吸附, 又有化学吸附. 吸水前, 高分子网络是固态网束, 亲水基团未电离成离子对; 当高分子遇水时, 亲水基与水分子的水合作用使高分子网束扩张, 同时因电离作用产生网内外离子浓度差. 造成网络结构内外产生渗透压, 水分子就向网络结构内渗透, 因而能吸收大量的水. 吸水后的凝胶具有优异的保水功能和吸水能力, 在农业园艺、沙漠防治与绿化、建筑等领域用作卫生用品、农用保水剂、增稠剂、污泥凝固剂、混凝土添加剂、土壤改良剂、工业用脱水剂、保鲜剂、防水材料、防雾剂、医用材料、水凝胶材料等<sup>[5-8]</sup>.

对高吸水树脂的研究主要集中在对其性能的改进, 对于吸水树脂额制备方面研究较少, 尤其是反相悬浮聚合制备高吸水树脂研究更少, 主要是因为制备的重复性差. 为了使反相悬浮聚合得重

复性更好, 研究反相悬浮聚合过程的制备工艺条件尤其重要. 本研究主要研究反相悬浮聚合对微球粒径的控制及其动力学研究, 以水溶性化合物丙烯酸和丙烯酰胺为单体, 以环己烷作为连续介质, 采用反相悬浮聚合的工艺制备高吸水性聚丙烯酸类树脂微球. 体系采用复合悬浮分散剂, 以提高体系的稳定性. 分别研究了温度、搅拌速度、分散剂、交联剂、引发剂、中和度、单体浓度等对树脂粒径和吸水率的影响及树脂吸水动力学.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

实验所使用的试剂有丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸钾(KPS)、对苯二酚、氯化钠、氢氧化钠、无水乙醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠.

### 1.2 高吸水树脂的制备

**1.2.1 中和度的确定** 将装有14.28 mL 丙烯酸的锥形瓶置于冰水浴下, 向其中边搅拌边缓慢滴加配比浓度的NaOH溶液, 配成中和度为70%的丙烯酸, 冷却至室温.

**1.2.2 丙烯酸的聚合** 依次向中和后的丙烯酸中加入0.021 g 交联剂、0.022 g 引发剂和5 g 丙烯酰胺, 充分搅拌使其混合均匀, 备用. 在装有1.2 g span80 和100 g 环己烷的三口烧瓶中, 持续

收稿日期: 2012-10-11

基金项目: 中国海洋石油总公司合作项目(SH-GS-10-ZC-014)

作者简介: 田建军(1962-), 男, 河北保定人, 工程师. 研究方向: 石油化工及高分子材料. \* 通信联系人

通入  $N_2$ , 先升温至  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , 并保温半小时, 然后以 2 滴/秒的速度将单体溶液滴加入三口烧瓶中, 滴加完毕后升温到  $70\text{ }^\circ\text{C}$  并在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  和  $250\text{ r/min}$  下反应  $1\sim 2\text{ h}$ . 反应结束后用乙醇洗涤, 然后置于烘箱中干燥, 最后粉碎得乳白色粉末.

### 1.3 高吸水树脂性能测试

1.3.1 粒径的测定 将白色粉末置于 BX-41 光学显微镜下, 用标尺作对比, 估测其粒径.

1.3.2 吸水倍率的测定 称取  $0.5\text{ g}$  干燥的共聚树脂放入烧杯中, 加入  $1\ 000\text{ mL}$  去离子水, 树脂在室温下静置吸水  $150\text{ min}$ , 使吸水达到饱和, 然后用  $0.180\text{ mm}$  金属筛过滤除去多余的去离子水, 并称其质量, 以质量分数  $0.9\%$   $\text{NaCl}$  水溶液代替去离子水, 同样的操作, 测出树脂对盐溶液的吸液率. 吸液率用下式计算:

吸液率  $(\text{g/g}) = (\text{吸水树脂和筛子总质量} - \text{筛质量}) / \text{干树脂质量}$

1.3.3 吸水速率的测定 在数只烧杯中, 分别加入  $0.5\text{ g}$  树脂和  $1\ 000\text{ mL}$  去离子水, 各自静置吸水不同时间后, 测出吸水速率, 并求得吸水速率与吸水时间的关系.

1.3.4 红外光谱 (FT-IR) 样品经 KBr 压片后用 K4261428 傅里叶变换红外光谱仪测试红外光谱仪.

## 2 结果与讨论

### 2.1 高吸水树脂的红外谱图分析

从高吸水树脂 (AA-AM) 的红外谱图 (见图 1) 可知, 谱线在  $3\ 000\sim 3\ 500\text{ cm}^{-1}$  吸收峰是  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}$  形成的氢键的伸缩振动峰. 谱线在  $2\ 500\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$  锐峰是饱和  $\text{C}-\text{H}$  或  $-\text{CH}_2$  的伸缩振动, 谱线在  $1\ 570\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 650\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰. 证明了所合成的高吸水树脂中含有羧基和酰胺基等官能基团, 并且在后续处理中, 可以根据羧基和酰胺基的两吸收峰的峰高比来计算在这个反应中丙烯酸和丙烯酰胺的竞聚率.

### 2.2 合成条件对树脂性能的影响

吸水性能是衡量吸水性树脂的主要指标. 为了提高吸水树脂的吸水倍率, 进行了各种不同条件的实验, 研究了反应温度、分散剂、搅拌速度、油水比、交联剂和引发剂用量、树脂的粒径和吸水性能的影响.

2.2.1 反应温度的影响 由表 1 可知, 反相悬浮聚合对温度非常敏感, 温度太高或太低对产物的性能会带来极大的影响. 若聚合温度太高, 则反应速度过快, 有可能形成暴聚, 且自交联度有所增

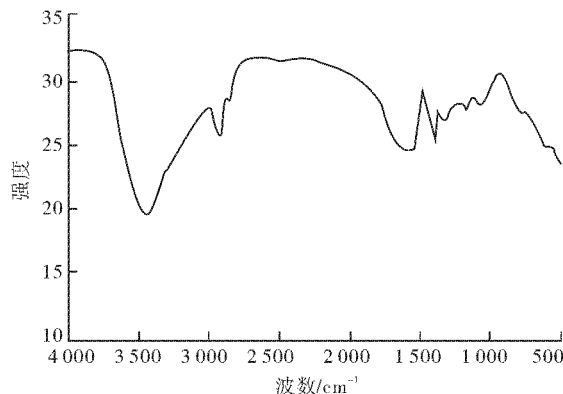


图 1 高吸水树脂 (AA-AM) 的红外图谱

Fig. 1 FTIR Spectra of superabsorbent resin PAA-AM 加, 主链上亲水基团相应减少, 导致吸水率下降; 若聚合温度太低, 则聚合反应速度较慢, 进而导致交联度明显降低, 聚合物中只有很少一部分成粒状, 而大多数呈粘稠状, 即不能使聚合物形成有效的体型网状结构, 产物水溶性大, 且吸水率下降.

表 1 温度对高吸水树脂的性能影响

Table 1 Effect of temperature on property of superabsorbent resin

温度/ $^\circ\text{C}$	树脂粒径	吸水倍率/ $(\text{g/g})$
68	反应很慢, 出现大量凝胶	290
70	白色粉末状颗粒	300
72	白色粉末状颗粒	457

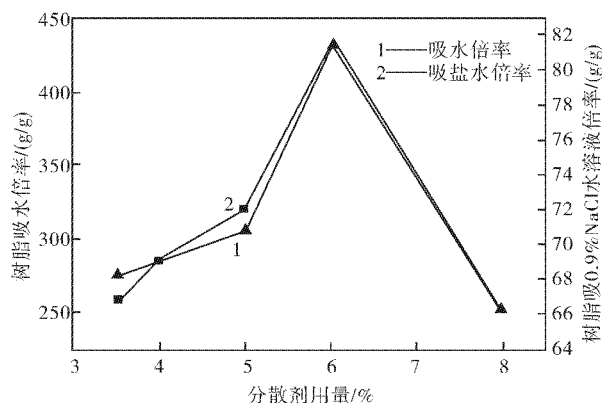


图 2 分散剂用量对高吸水树脂吸水率和吸盐率的影响

Fig. 2 Effect of dispersing agent on absorbing rate of superabsorbent resin

2.2.2 分散剂用量的影响 悬浮稳定剂的主要作用是维持反相悬浮聚合体系的稳定和产物粒径的大小. 由图 2 可知, 分散剂用量在  $6\%$  (相对单体质量, 下同) 以下时, 吸水率随分散剂用量的减少而减小, 当低于  $1\%$  时, 分散效果不好, 产物不应形成颗粒状而成为凝胶状; 当分散剂用量高于  $6\%$  时, 吸水率随分散剂量的增加而减小; 分散剂用量在  $6\%$  左右时树脂吸去离子水率有最大值. 对于质量分数  $0.9\%$   $\text{NaCl}$  水溶液, 树脂的吸液率随分散

剂用量变化的趋势大致与吸去离子水相同,在分散剂量为 6% 时吸液率达最大值. 数据如表 2 所示. 由图 3 可知,随着分散剂用量的增大,树脂粒子的平均粒径趋于减小.

表 2 分散剂用量对高吸水性树脂性能的影响

Table 2 Effect of dispersing agent on property at superabsorbent resin

分散剂用量 (相对单位)	树脂粒径/ mm	吸水率/ (g/g)	吸盐水率/ (g/g)
3.5%	0.2 左右,大小均匀	275	66.8
4%	0.2 左右,大小不均匀	284	69.2
5%	0.15~0.2	305	72.1
6%	0.15 左右	435	81.4
8%	0.1 左右	251	66.0

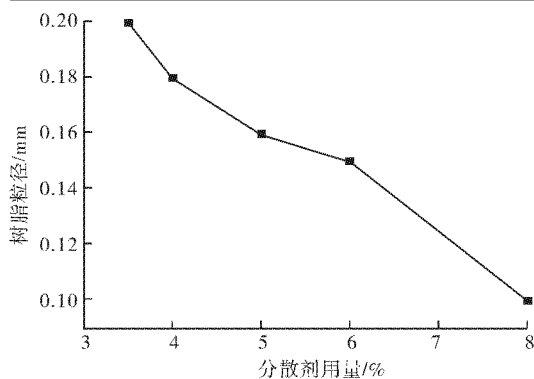


图 3 分散剂用量对高吸水树脂粒径的影响

Fig. 3 Effect of dispersing agent on dianter of superabsorbent resin

2.2.3 交联剂用量的影响 在丙烯酸胺与部分中和的丙烯酸的反相悬浮共聚中,若不加交联剂,则聚合物不呈颗粒状,不易分离,聚合物中可溶部分多,吸水率不高,且吸水后呈无强度的粘稠状物;若加入一定量的交联剂,聚合反应结束后,产物成微小颗粒状悬浮分散于介质中,经过滤、干燥即可得到聚合物,且吸水聚合物具有较好强度. 由表 3 中数据和图 4 可知,当交联剂的用量大于

表 3 交联剂用量对高吸水性树脂性能的影响

Table 3 Effect of crosdinking agent on property of surperabsorbent resin

交联剂用量 (相对单位, %)	树脂粒径/ mm	吸水倍率/ (g/g)	吸盐水 倍率
0.12	凝胶,无产物	不成功	不成功
0.105	0.1 左右,均匀	584	148.2
0.09	0.15 左右,不均匀	309	58
0.075	0.1 左右,不均匀	271	60.6
0.06	0.1 左右,不均匀	237	28.7
0.045	0.1 左右,均匀	194	50.6

其体重的 0.105% 时,聚合物易形成凝胶,这是因为交联剂用量大,聚合时产生的交联点多,交联点距离小,即靠交联点形成的树脂网络空间变小,所能容纳的液体量也相应减少. 但是,当交联剂用量少于 0.105% 时,过低的交联密度也会导致聚合物中可溶的线性大分子增多,致使吸水率下降并直接影响到吸水后凝胶强度,吸水后树脂不成透明凝胶状而成为无强度稀稠状.

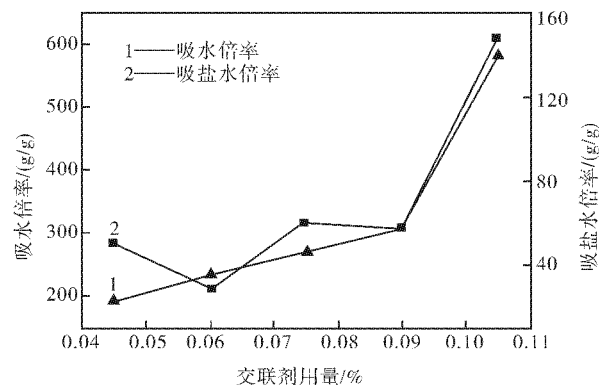


图 4 交联剂用量对高吸水性树脂吸水率的影响

Fig. 4 Effect of crosslinking agent on absorbing rate of superabsorbent resin

2.2.4 中和度的影响 丙烯酸的中和度对 P(AA-AM) 的影响主要表现在对反应速率和洗液率两个方面. 如果中和度过低,则聚合速度过快,反应难以控制,自交联程度增大,易形成高度交联的聚合物,使吸水率降低. 但是过高的中和度会导致聚合反应速率下降,转化率降低,自交联程度减小,同时羧基钠含量过高导致可溶的线型聚合物增多,吸水率降低. 由表 4 和图 5 可知,当丙烯酸中和度在 70% 时,树脂的吸水率最高,树脂颗粒均匀.

表 4 丙烯酸中和对高吸水性树脂性能的影响

Table 4 Effect of neutralizing degree of AA on propertion, of superabsonbens resin

丙烯酸中 和度/%	树脂粒径	吸水倍率/ (g/g)
60	不成功,生成凝胶	无
65	0.2 mm 左右,大小不均匀	252
70	0.1 mm 左右,较均匀	236
80	0.2 mm 左右,较均匀	162

2.2.5 反相悬浮聚合粒径影响因素正交实验设计 做正交实验为了弄清搅拌速度,分散剂,油水比之间对树脂粒径和聚合稳定体系的影响. 分清哪个是主要因素,哪个是次要因素. 分别对搅拌速度,分散剂,油水比三因素取 3 水平,见表 5 和表 6. 搅拌速度:200,250,300 r/min;分散剂(相对

单体的量): 4.4%, 5.6%, 6.7%; 油水比: 2:1, 1.8:1, 1.6:1. 正交试验结果及极差分析见表 7 至表 10.

表 5 正交实验因素水平设计表

Table 5 Table of Orthogonal experiment parameter design

因素	搅拌速度/ (r/min)	分散剂用量 (相对丙烯酸)	油水比 (体积比)
1	200	4.4%	2:1
2	250	5.6%	1.8:1
3	300	6.7%	1.6:1

表 6 正交实验表

Table 6 Orthogonal experiment table

实验序号	搅拌速度/ (r/min)	分散剂用量 (相对丙烯酸)	油水比 (体积比)
1	200	4.4%	2:1
2	200	5.6%	1.8:1
3	200	6.7%	1.6:1
4	250	4.4%	1.8:1
5	250	5.6%	2:1
6	250	6.7%	1.6:1
7	300	4.4%	1.6:1
8	300	5.6%	2:1
9	300	6.7%	1.8:1

表 7 正交实验表与结果

Table 7 Result and Orthogonal experiment table

实验序号	搅拌速度/(r/min)	分散剂用量(相对丙烯酸)	油水比 (体积比)	树脂粒径/mm	吸水倍率/(g/g)	吸盐水倍率/(g/g)
1	200	4.4%	2:1	0.2	563.6	76.9
2	200	5.6%	1.8:1	0.4	254.2	52.7
3	200	6.7%	1.6:1	0.2	292.6	58.2
4	250	4.4%	1.8:1	0.3	226.7	51.4
5	250	5.6%	2:1	0.15	366.9	69.1
6	250	6.7%	1.6:1	0.1	320.0	61.1
7	300	4.4%	1.6:1	0.25	291.4	58.2
8	300	5.6%	2:1	0.07	324.0	64.1
9	300	6.7%	1.8:1	0.1	287.3	58.2

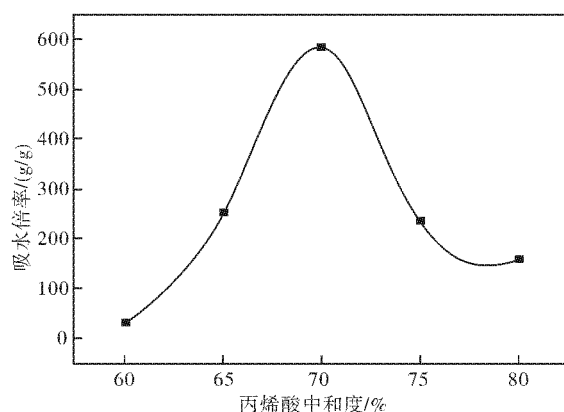


图 5 丙烯酸中和度对高吸水性树脂性树脂吸液率的影响

Fig. 5 Effect of neutralizing degree of AA on absorbing rate of superabsorbant resin

表 8 正交实验表

Table 8 Orthogonal experiment table

各水平 因素 $Q_w$	搅拌速度/ (r/min)	分散剂用量 (相对丙烯酸)	油水比 (体积比)
I	0.8	0.75	0.42
II	0.55	0.62	0.8
III	0.42	0.4	0.55
I/3	0.27	0.25	0.14
II/3	0.18	0.21	0.27
III/3	0.14	0.13	0.18
极差	0.13	0.12	0.13

表 9 正交表中吸水倍率的极差分析

Table 9 Differeace analysis of absorbing rate in orthogonal experiment table

各水平 因素 $Q_w$	搅拌速度/ (r/min)	分散剂用量 (相对丙烯酸)	油水比 (体积比)
I	1 110.4	1 081.7	1 254.5
II	913.6	945.1	768.2
III	902.7	899.9	904.0
I/3	370.1	360.6	418.2
II/3	304.5	315.0	256.1
III/3	300.9	300.0	301.3
极差	69.2	60.6	162.1

由以上表 9,表 10 可得当搅拌速度为 200 r/min,分散剂占丙烯酸的量为 4.40,油水比 2:1 时得到的吸水树脂吸水倍率最高,吸盐水倍率最高。

由表 8 可知当搅拌速度为 200 r/min,分散剂占丙烯酸的量为 4.40%,油水比 1.8:1 时树脂粒径最大。

由表 8 的极差分析得到油水比和搅拌速度对树脂的粒径影响比分散剂用量对树脂粒径影响大。

表 10 正交表中吸质量分数 0.9%NaCl 盐水倍率的极差分析

Table 10 Differen analysis of absorbing rate by 0.9% sodium Chloride aqueous solution in orthogonal experinent table

各水平 因素 $Q_w$	搅拌速度/ (r/min)	分散剂用量 (相对丙烯酸)	油水比 (体积比)
I	187.8	186.5	210.1
II	181.6	185.9	162.3
III	180.5	177.5	174.6
I/3	62.6	62.2	70.0
II/3	60.5	62.0	70.0
III/3	60.2	59.2	58.2
极差	2.4	3.0	5.9

由表 9 的极差分析得到各因素对树脂吸蒸馏

水倍率的影响程度由强到弱依次为:油水比,搅拌速度,分散剂的用量。

由表 10 的极差分析得到各因素对树脂吸 0.9%NaCl 盐水倍率的影响程度由强到弱依次为油水比,分散剂的用量,搅拌速度。

### 3 结 语

a. 影响树脂吸水率的主要因素是交联剂质量分数,当交联剂质量分数为 0.105%时吸水率达最大值;

b. 单体中和度为 70%、油水比为 2.0:1、反应温度在 70~74 °C、分散剂质量分数为 6%时,所得树脂的粒径为 0.1 mm,树脂的吸水性也较好;

c. 对树脂粒径影响的因素由强到弱依次是油水比,搅拌速度和分散剂用量。

### 参考文献:

- [1] 何培新,肖卫东,罗晓峰,等. 丙烯酸-丙烯酰胺的反相悬浮聚合及吸水性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1993 (4): 23-28.
- [2] 王国祥,肖永锋. 丙烯酸与丙烯酰胺的反相悬浮共聚合的研究[J]. 石化技术, 2010, 17(3): 1-4.
- [3] 郑邦乾. 共聚类吸水树脂综合应用性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(4): 119-125.
- [4] 郭建维,崔英得,康正,等. 反相悬浮发合成高吸水性树脂的研究[J]. 精细化工, 2001, 18(6): 348-350.
- [5] 林润雄. 高吸水树脂的研究及发展趋势[J]. 北京化工大学学报, 1998, 25(3): 23-24.
- [6] 张圣祖,杜勇,袁庭,等. 反相悬浮法合成聚(丙烯酸钠-丙烯酰胺)高吸水树脂及性能研究[J]. 武汉纺织大学学报, 2011, 24(6): 31-34.
- [7] 李云雁,郑丽维,程华花. 微波法合成羧甲基纤维素-丙烯酸高吸水性树脂的研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(1): 107-111.
- [8] 龙小柱,王希民. 丙烯酸钠的聚合及吸水性能研究[J]. 当代化工, 2004, 33(1): 17-18.

(下转第 24 页)